

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P. DE FÍSICA**

**Análisis del efecto térmico en la estructura de arcillas de  
chulucanas por difracción de rayos-x, refinamiento  
rietveld y técnicas complementarias**

**TESIS**

**Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física**

**AUTOR**

**Patricia Carola Melero Sandoval**

**Lima – Perú**

**2015**

## INDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	3
<b>INTRODUCCIÓN</b>	4
<b>CAPÍTULO I. ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS</b>	6
1.1. Generalidades	7
1.2 Propiedades Físico-Químicas	12
1.3 Clase Textural	13
1.4 Hidratación e hinchamiento	14
1.5 Plasticidad	15
1.5.1 Límites de Atterberg	16
1.6 Dureza	19
<b>CAPÍTULO II. DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	21
2.1. Generalidades	22
2.2. Intensidad del haz difractado	24
2.2.1 Factor de Multiplicidad (M)	24
2.2.2 Factor de Lorentz- Polarización ( $L_p$ )	25
2.2.3 Factor de Estructura ( $F_{hkl}$ )	25
2.2.4 Factor de Absorción (A)	25
<b>CAPÍTULO III. MÉTODO DE RIETVELD</b>	26
3.1 Generalidades	27
3.2 Indicadores de la calidad del refinamiento	31
<b>CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	33
4.1 Muestras del grupo A	34
4.1.1 Pulverización	35
4.1.2 Tamizado	36
4.1.3 Método del hidrómetro	37
4.2 Muestras del grupo B	40
4.3 Tratamiento Térmico	40
4.4 Medidas de Difracción de Rayos X	42
4.4.1 Muestras del grupo A	42
4.4.1.1. Identificación de fases	44
4.4.1.2. Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld	46
4.4.2 Muestras del grupo B	52
4.4.2.1. Identificación de fases	53
4.4.2.2. Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld	55
4.5 Determinación de los Límites de Atterberg	60
4.5.1 Determinación del Límite líquido	60
4.5.2 Determinación del Límite plástico	62
4.6 Determinación de dureza	70

<b>CONCLUSIONES</b>	71
<b>ANEXO</b>	73
<b>REFERENCIAS</b>	80
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	83
<b>LISTA DE TABLAS</b>	86

## RESUMEN

La materia prima fundamental de cualquier ceramista es la arcilla, por lo que la correcta elección de su calidad, tipología y tratamiento determinarán el resultado final de las piezas elaboradas. La arcilla tiene propiedades plásticas, lo que significa que al humedecerla puede ser modelada fácilmente. Al secarse se torna firme y cuando se somete a altas temperaturas ocurren reacciones químicas que, entre otros cambios, causan que la arcilla se convierta en un material permanentemente rígido, denominado cerámica. La arcilla cocida al fuego es uno de los medios más baratos de producir objetos de uso cotidiano.

Los factores estructurales de las arcillas influyen en sus propiedades físicas, de ahí la importancia del entendimiento de los efectos térmicos en la estructura del material. En el presente trabajo, muestras de arcilla de la región de Chulucanas, departamento de Piura, son estudiadas a fin de evaluar los cambios estructurales inducidos por la temperatura, determinar cuantitativamente los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de las fases después de cada tratamiento térmico. El análisis es realizado por Difracción de Rayos-X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld.

Fueron identificadas las fases de cuarzo, muscovita, caolinita, entre otras. El tratamiento térmico de 100° a 400°C produjo transformaciones en las muestras tales como disminución progresiva de la fase arcillosa; disminución progresiva de la distancia interlaminar del plano (001) de la montmorillonita: de 1.50 nm (temperatura ambiente) a 1.00 nm (250°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como la contenida en los espacios interlaminares de las capas de los silicatos.

El Método de Rietveld de refinamiento estructural aplicado en este trabajo, constituye una importante herramienta para la determinación cuantitativa de parámetros decisivos en los cambios estructurales, así como para la determinación del porcentaje en peso de las fases antes y después del tratamiento térmico.

*Palabras clave: arcilla, tratamiento térmico, difracción de rayos X, método de Rietveld.*

## ABSTRACT

The fundamental raw material of any ceramist is the clay, therefore the correct election of its quality, typology and treatment will determine the final result of the elaborated pieces. The clay has plastic properties, what means that, on having dampened it, it can be shaped easily. When it dried it becomes firm and when subjected to high temperatures chemical reactions occur that, among other changes, cause the clay becomes a rigid material permanently, named ceramics. The clay cooked to the fire is one of the cheapest means of producing objects of daily use.

The structural factors of the clays influence their physical properties, therefore it is important to understand the thermal effects in the structure of the material. In this work, clay samples from Chulucanas, department of Piura, are studied in order to assess the structural changes induced by the temperature, to determine quantitatively the structural parameters and the percentage by weight of the phases after each heat treatment. The analysis is done by X-ray diffraction and structural refinement by the Rietveld method. Phases of quartz, muscovite, kaolinite, among others, were identified. The heat treatment of 100° to 400 °C produced changes in the samples such as progressive decrease of the clayey phase; progressive decrease of the interlayer distance of the plane (001) of the montmorillonite: of 1.50 nm (ambient temperature) to 1.00 nm (250 °C), due to the elimination of the surface water and of the pores, as well as contained in the spaces between the layers of the silicates.

The Rietveld method of structural refinement applied in this work constitutes an important tool for the quantitative determination of key parameters in the structural changes, as well as for the determination of the percentage by weight of the phases before and after heat treatment.

*Keywords: clay, heat treatment, X-ray diffraction, Rietveld method.*

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90% de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10% se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.). En general, al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para construcción o arcillas comunes; son arcillas compuestas por dos o más minerales de arcilla, generalmente Illita y Esméctica, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo). Al segundo tipo se les denomina arcillas especiales, son arcillas constituidas fundamentalmente por un solo tipo de mineral de arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70% del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional [1].

El término “arcilla” no sólo tiene connotaciones mineralógicas sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a dos microns. Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2 microns.

La arcilla tiene propiedades plásticas, lo que significa que al humedecerla puede ser modelada fácilmente. Al secarse se torna firme y cuando se somete a altas temperaturas ocurren reacciones químicas que, entre otros cambios, causan que la arcilla se convierta en un material permanentemente rígido, denominado cerámica. La arcilla cocida al fuego es uno de los medios más baratos de producir objetos de uso cotidiano, y una de las materias primas utilizadas profusamente en artesanía.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, por lo tanto es imprescindible conocer su estructura para poder comprender sus propiedades, siendo la difracción de rayos-X una de las técnicas más usadas para el estudio estructural de estos sistemas [2].

En el presente trabajo se analiza el efecto de la temperatura en la estructura de muestras de arcilla, a fin de correlacionar los cambios estructurales producidos por el tratamiento térmico con las propiedades de estos materiales. Se evalúa este efecto a partir de medidas de difracción de rayos-X y modelamiento de la reflectividad experimental usando el Método de Rietveld.

En el Capítulo I se detalla la estructura de las arcillas, su composición físico-química y propiedades como: hidratación, contracción, plasticidad y dureza. En el Capítulo II tratamos sobre la difracción de rayos-X, según la teoría cinemática de difracción. En el Capítulo III se aborda el método de Rietveld de refinamiento estructural. En el Capítulo IV presentamos los resultados experimentales y su discusión en relación a la preparación de las muestras (sedimentación), tratamiento térmico, medidas de difracción de rayos-X, identificación de fases, refinamiento estructural por el método de Rietveld, medidas de plasticidad y medidas de dureza. Las conclusiones son presentadas en el Capítulo V. Una recopilación del proceso cerámico aplicado por alfareros de Chulucanas es presentada en el Anexo.



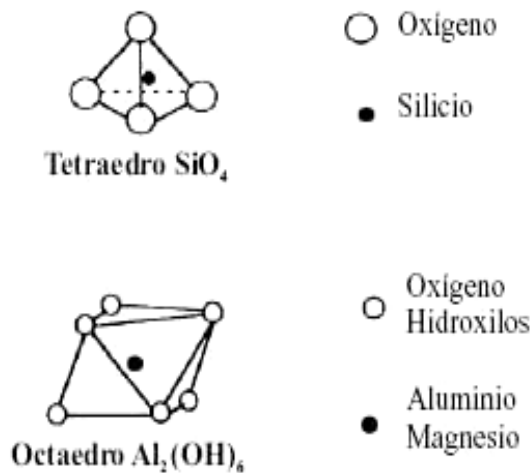
# **CAPÍTULO I**

## **ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS**

## 1.1 GENERALIDADES

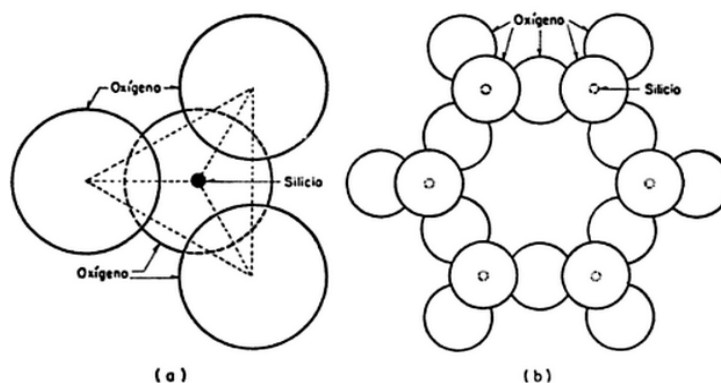
Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígenos e hidroxilos. Los grupos tetraédricos ( $\text{SiO}_4$ ) se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos [3]. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. Están constituidas básicamente por silicatos de aluminio hidratados, presentando además, en algunas ocasiones, silicatos de magnesio, hierro u otros metales, también hidratados. Estos minerales tienen casi siempre, una estructura cristalina definida, cuyos átomos se disponen en láminas.

Existen dos variedades de tales láminas: la Silícica y la Alumínica (Figura 1).



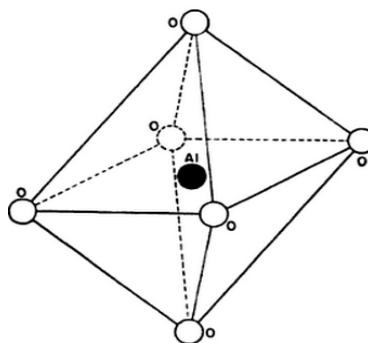
**Figura 1. Estructura silícica y Alumínica.**

La primera está formada por un átomo de silicio, rodeada por cuatro de oxígeno, disponiéndose el conjunto en forma de tetraedro, tal como se muestra en la Figura 2a. Estos tetraedros se agrupan en unidades hexagonales, sirviendo un átomo de oxígeno como nexo entre cada dos tetraedros. Un esquema de una unidad hexagonal aparece en la Figura 2b. Las unidades hexagonales repitiéndose indefinidamente constituyen una redícula laminar.



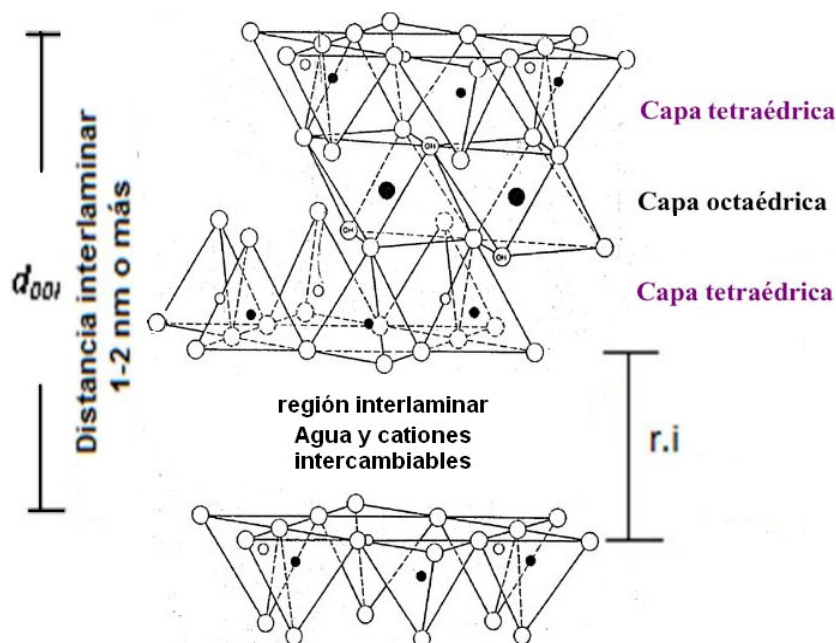
**Figura 2. Esquema de la estructura de la lámina silícica.**

Las láminas alumínicas están formadas por retículas de octaedros, dispuestos con un átomo de aluminio al centro y seis de oxígeno alrededor, tal como aparece en la Figura 3. También ahora el oxígeno es el nexo entre cada dos octaedros vecinos, para constituir la redícula.



**Figura 3. Esquema de la estructura de la lámina Alumínica.**

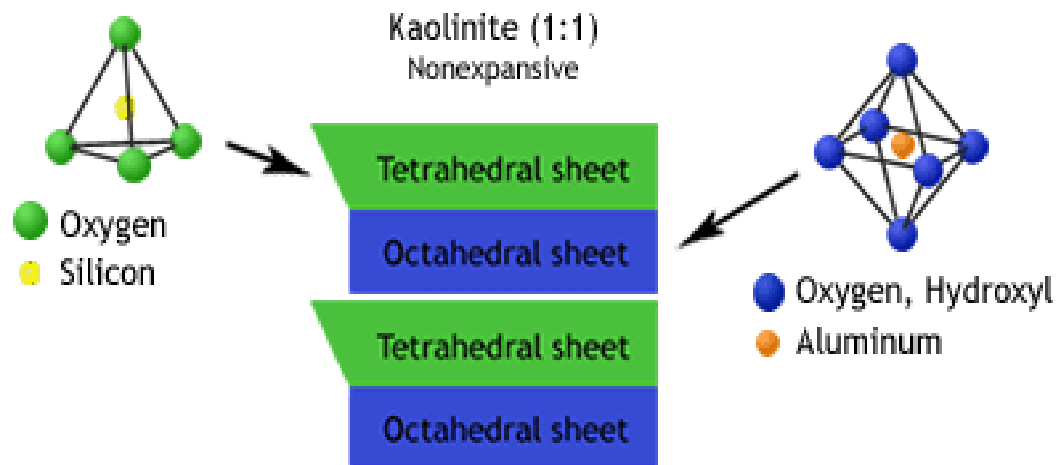
Los minerales de arcilla constituyen sistemas laminares de dimensiones nanométricas y propiedades físico-químicas que dependen de esta estructura y de su tamaño de grano, inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Estas láminas, separadas por la región interlaminar (r.i), son formadas por el apilamiento de capas de tetraedros de Si-O y de octaedros de Al, Mg o Fe (Figura 4).



**Figura 4. Unidad Estructural de arcillas tipo T: O: T (2:1).**

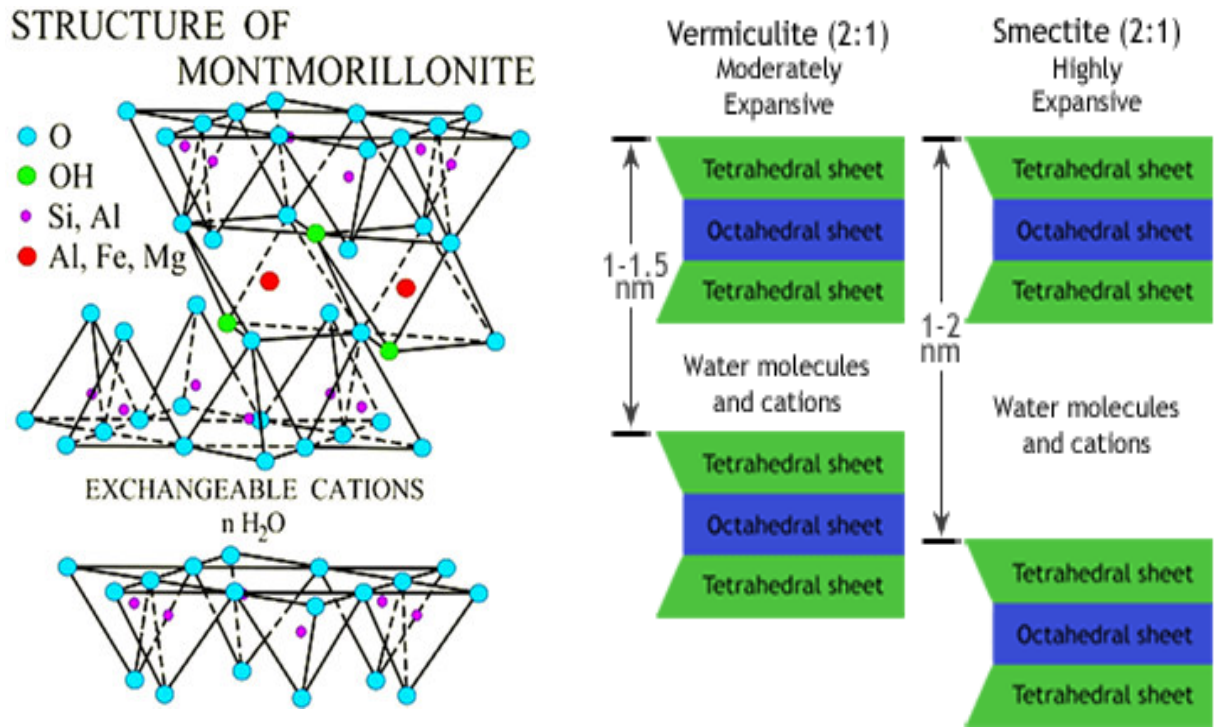
Este apilamiento puede ser de tipo T: O (una capa tetraédrica y una octaédrica), como en el caso de la caolinita, o T: O: T (una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas), como en el caso de la montmorillonita. La unidad estructural de estos sistemas está constituida por la lámina más la r.i, asociada al parámetro  $d_{001}$  (distancia interlaminar). En el caso de arcillas expansivas como la montmorillonita (del grupo de las esmectitas), cationes intercambiables y moléculas de agua pueden alojarse en la r.i, lo que permite el hinchamiento y la contracción debido a los cambios de humedad, produciendo una variación en la distancia interlaminar. Esto no sucede en las arcillas no-expansivas como la caolinita, puesto que la unión entre sus láminas es lo suficientemente firme como para permitir la penetración de moléculas de agua en esta región [3].

De acuerdo con su estructura reticular, los minerales de arcilla se clasifican en tres grandes grupos: caolinitas, montmorillonitas, e illitas. Las caolinitas están formadas por una lámina silícica y otra alumínica, que se superponen indefinidamente. La unión entre todas las retículas es lo suficientemente firme para no permitir la penetración de las moléculas de agua entre ellas (adsorción). En consecuencia, las arcillas caolíníticas serán relativamente estables en presencia del agua (arcillas no expansivas) (Figura 5).



**Figura 5. Estructura de la Caolinita (arcilla no expansiva).**

Las montmorillonitas están formadas por una lámina alumínica entre dos silícicas, superponiéndose indefinidamente. En este caso la unión entre las retículas del mineral es débil, por lo que moléculas de agua pueden introducirse en la estructura con relativa facilidad, a causa de las fuerzas eléctricas generadas por su naturaleza dipolar. Lo anterior produce un incremento en el volumen de los cristales, lo que se traduce macrofísicamente en una expansión (arcillas expansivas) [4]. Estas arcillas aparecen con frecuencia en forma natural (Figura 6).



**Figura 6. Estructura de la montmorillonita (arcilla expansiva).**

Las illitas están estructuradas análogamente a las montmorillonitas, es decir, tienen un apilamiento de tipo T:O:T, pero su constitución interna manifiesta tendencia a formar grumos de materia, que reducen el área expuesta al agua por unidad de volumen; por ello, su expansividad es menor que la de las montmorillonitas (Figura 7).

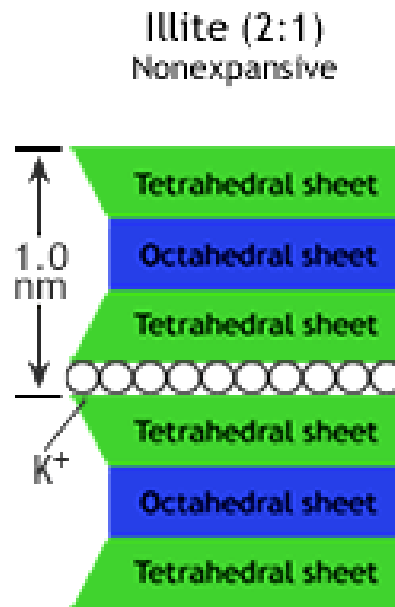


Figura 7. Estructura de la illita (arcilla no expansiva).

## 1.2 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas [4]. Dichas propiedades derivan principalmente de:

- Su pequeño tamaño de partícula (inferior a  $2\mu m$ )
- Su morfología laminar (filosilicato)
- Las sustancias isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de esos factores, presentan un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas de arcilla-agua con elevada porción sólido-líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlamilar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, los cuales pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes; a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico [5].

### **1.3 CLASE TEXTURAL**

Todos los suelos están compuestos por fracciones y partículas minerales de diferentes tamaños. Las más grandes se denominan arenas, las medianas son los limos y las más pequeñas son las arcillas, siendo estas últimas las que nos interesa estudiar. El conjunto de arenas, limos y arcillas del suelo es el componente sólido y es el que se denomina “textura del suelo”. En la realidad, los suelos son mezclas de distinto tamaño de partículas estratificadas en capas, es decir, arcillas con limo, con arenas finas o gruesas e inclusive con gravas. En la práctica se presentan todas las combinaciones posibles, y la influencia de la presencia de cada uno de los tamaños de las mismas define el tipo de textura y el comportamiento del suelo frente al agua (capacidad de hinchamiento). Existen dos escalas de texturas: la internacional y la americana, de las cuales esta última es la empleada en el presente trabajo (Figura 8). Las líneas trazadas en el triángulo (paralelas a los lados), fijan los límites porcentuales de cada componente (Arcilla, Limo y Arena) [5,6].



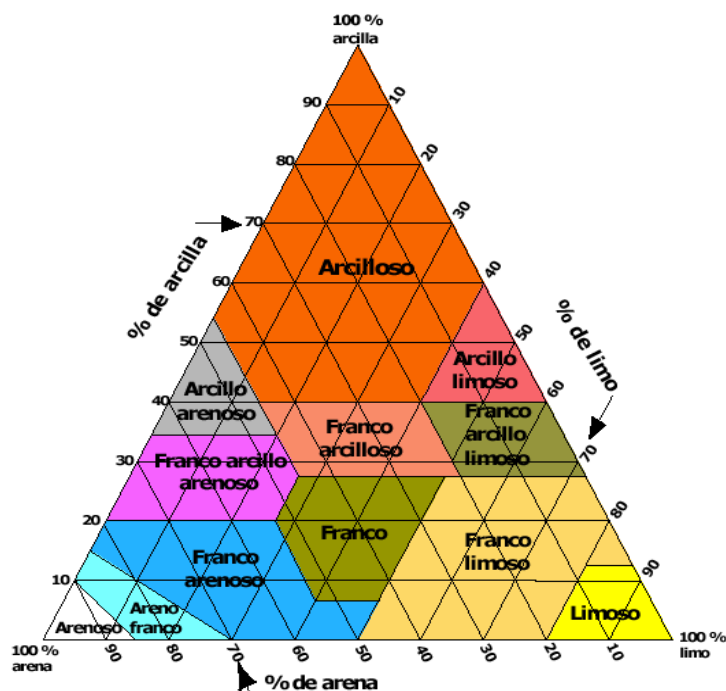


Figura. 8. Triángulo textural.

#### 1.4 HIDRATACIÓN E HINCHAMIENTO

La hidratación y deshidratación de la región interlaminar son propiedades características de las esmécticas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en la región interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas, dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento llegue a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmécticas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esméctica, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida (Figura 9) [5-7].

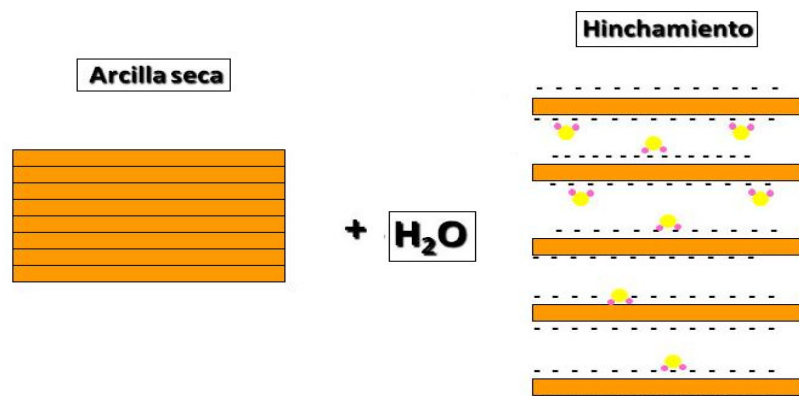


Figura. 9. Hinchamiento de las arcillas.

## 1.5 PLASTICIDAD

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma un efecto lubricante que facilita el desplazamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula muy pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

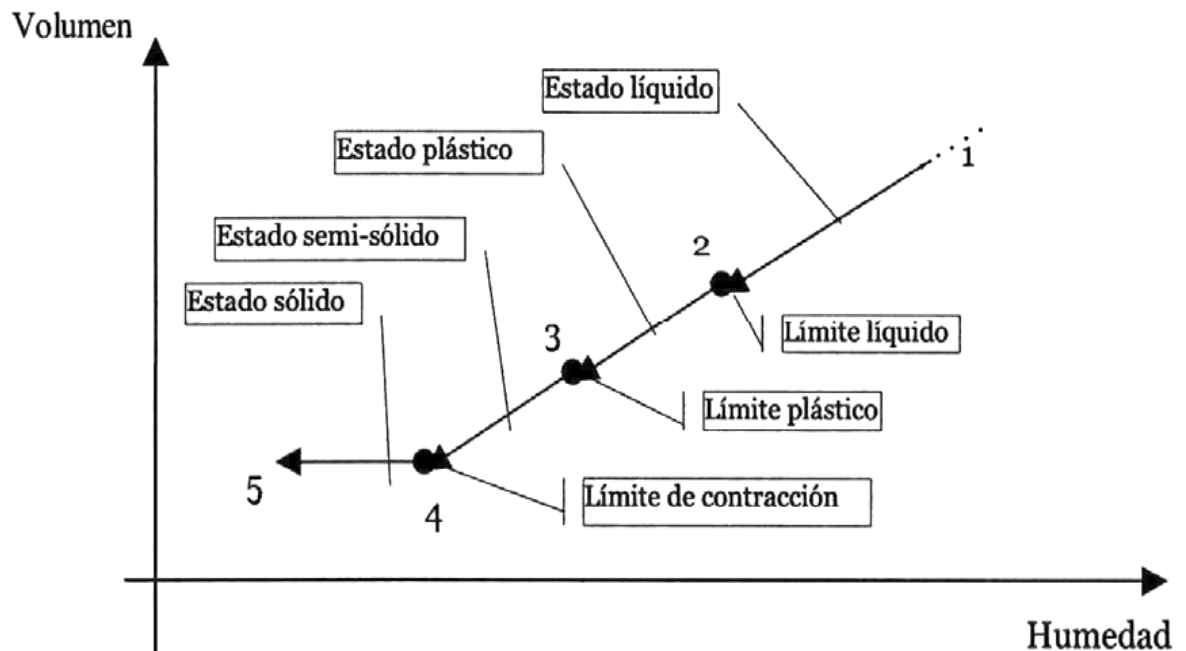
Generalmente esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (límite líquido, límite plástico y límite de retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semiplástico o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material [5-7].

### **1.5.1 Límites de Atterberg**

Albert Atterberg definió como plasticidad la capacidad que tenía un suelo de ser deformado sin agrietarse, ni producir rebote elástico. A su vez observó que los suelos arcillosos en condiciones húmedas son plásticos y se vuelven muy duros en condiciones secas, que los limos no son necesariamente plásticos y se vuelven menos duros con el secado, y que las arenas son desmenuzables en condiciones sueltas y secas. También observó que existían arcillas altamente plásticas y otras de baja plasticidad.

La frontera entre el estado sólido y semisólido se llama límite de contracción o de retracción y se define como la humedad presente al haber añadido agua suficiente para llenar todos los huecos de una pastilla de suelo seca (Figura 10). La frontera entre los estados semisólido y plástico se llama límite plástico, y se obtiene midiendo el contenido de humedad del suelo cuando comienza a agrietarse pequeños cilindros de suelo de 3mm de diámetro. A la frontera de límite plástico y líquido se le llama límite líquido; se determina midiendo la humedad que contiene el suelo cuando con 25 golpes se cierra una ranura de 13mm de longitud, mediante un aparato normalizado.



**Figura 10. Trayectoria humedad-volumen de un suelo amasado.**

Los límites de Atterberg pertenecen, junto al análisis granulométrico, al tipo de ensayos de identificación. Pero, si el análisis granulométrico nos permite conocer la magnitud cuantitativa de la fracción fina, los límites de Atterberg nos indican su calidad, completando así el conocimiento del suelo. Frecuentemente se utilizan los límites directamente en las especificaciones para controlar los suelos a utilizar en terraplenes. El índice de plasticidad, que indica la magnitud del intervalo de humedades en el cual el suelo posee consistencia plástica, y el índice de liquidez, que indica la proximidad del suelo natural al límite líquido, son características especialmente útiles del suelo, y son calculados según las ecuaciones 1 y 2.

Índice de plasticidad: 
$$IP = W_L - W_p \quad (1)$$

Índice de liquidez: 
$$IL = \frac{W_n - W_p}{W_L - W_p} \quad (2)$$

donde

$W_L$  = Límite líquido

$W_p$  = Límite plástico

$W_n$  = Límite natural

Atterberg encontró que la diferencia entre el límite líquido y el límite plástico denominado índice de plasticidad (IP), representaba una medida satisfactoria del grado de plasticidad de un suelo [6-8]. Luego sugirió que estos dos límites sirvieran de base en la clasificación de los suelos plásticos. Acorde al valor del índice de plasticidad, distinguió los siguientes materiales:

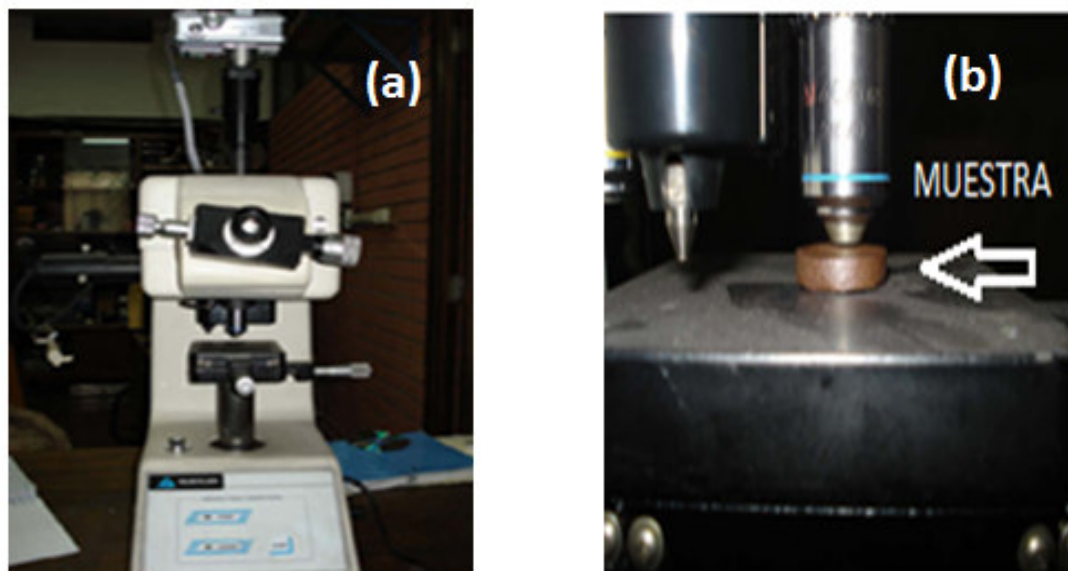
- Suelos desmenuzables ( $IP < 1$ )
- Suelos débilmente plásticos ( $1 < IP < 7$ )
- Suelos medianamente plásticos ( $7 < IP < 15$ )
- Suelos altamente plásticos ( $IP > 15$ )

Todos los límites se expresan en porcentajes de agua contenida sobre suelo seco. Una breve descripción de estos límites es presentada seguidamente. Debe tenerse en cuenta que todos los límites e índices, a excepción del límite de retracción, se determinan en suelos que han sido amasados para formar una mezcla uniforme suelo-agua. Este proceso de amasado conduce al ablandamiento de la masa como consecuencia de la destrucción del ordenamiento de las moléculas bipolares de agua, a la reorientación de las láminas de arcilla y a la ruptura de la estructura que el suelo adquiere durante su formación por sedimentación o consolidación. Al cesar el proceso de amasado, las láminas de arcilla vuelven a orientarse y las moléculas de agua adquieren ligazón, pero la estructura del suelo no vuelve a ser la misma.

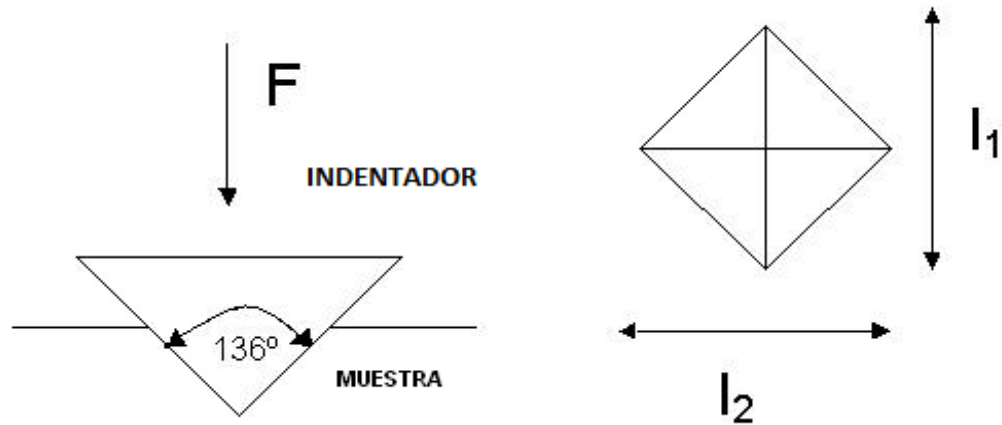
Por lo tanto, habrá que señalar que los límites no dan indicación alguna sobre la estructura del suelo o de los enlaces residuales entre partículas que pudieran haberse desarrollado en el terreno natural.

## 1.6 DUREZA

La dureza de un material es la resistencia que opone a la penetración de un cuerpo más duro. Podemos determinar la dureza mediante tres tipos de ensayo: de Rockwell, de Brinell y de Vickers, siendo este último el empleado en este trabajo. En la Figura 11 se muestra un microdurómetro para la determinación de la dureza. Durante las mediciones estandarizadas de dureza de Vickers se hace penetrar en la muestra un indentador de diamante en forma de pirámide de cuatro caras, con un ángulo de  $136^\circ$  en el vértice, aplicando una fuerza  $F$  (Figura 12) [6-8].



**Figura 11. (a) Microdurómetro para medida de dureza. (b) Muestra sometida al ensayo de dureza Vickers.**



**Figura 12. Indentador de diamante en forma de pirámide.**

La pirámide se mantiene algún tiempo bajo la carga  $F$ . Luego de retirada la carga, se mide las dos diagonales  $l_1$  e  $l_2$ , de la impronta dejada con ayuda de un microscopio. El valor medio de las diagonales  $d$  ( $= \frac{l_1 + l_2}{2}$ ) y el valor de la carga se sustituye en la fórmula de trabajo (3) para obtener el valor de la dureza de Vickers

$$Hv = \frac{(1.0544 \times F)}{d} \frac{Kg}{mm^2} \quad (3)$$

En las mismas condiciones se realizan varias indentaciones en diferentes puntos de la superficie de la muestra, para calcular el valor promedio de dureza.

# **CAPÍTULO II**

## **DIFRACCIÓN DE RAYOS X**



## 2.1 GENERALIDADES

Cuando el haz de rayos-X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase (lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda) y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción [9].

La condición para la difracción de un haz de rayos-X en un cristal viene determinada por la Ley de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda  $\lambda$  del haz de rayos-X, el ángulo de difracción  $\theta$  y la distancia  $d$  entre cada serie de planos atómicos ( $hkl$ ) de la red cristalina, según la ecuación

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{nh,nk,nl} \quad (4)$$

donde  $n$  representa el orden de difracción. Una representación gráfica de esto es mostrada en la Figura 13.

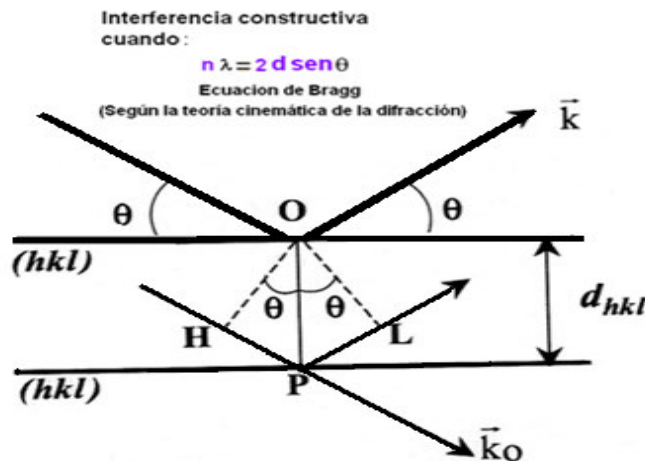


Figura 13. Reflexión por planos ( $hkl$ ). Ley de Bragg.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo.

Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos-X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos-X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad [9].

En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla.

## 2.2. INTENSIDAD DEL HAZ DIFRACTADO [10,11].

La intensidad de un haz difractado esta expresada como:

$$I_{(hkl)} = kM_{(hkl)}AL_p T_{(hkl)}|F_{(hkl)}|^2 \quad (5)$$

donde:

I es la intensidad del haz difractado.

K es el factor de escala.

M es el factor multiplicidad

A es el factor de absorción.

L<sub>p</sub> es el factor de Lorentz-polarización.

T<sub>hkl</sub> es el factor de orientación preferencial.

F<sub>hkl</sub> es el factor de estructura

Como puede verse en la ecuación (5), la intensidad de difracción es afectada por diversos factores, los que pasamos a describir seguidamente.

### 2.2.1 Factor de Multiplicidad (M)

De acuerdo a la ley de Bragg, considerando radiación monocromática, todos los planos de un mismo espaciamiento “d” reflejan al mismo ángulo  $\theta$ . Así, planos diferentes pueden contribuir a la intensidad de un mismo pico. Esto es lo que se conoce como el factor de multiplicidad. En la técnica de difracción de polvo, el valor de M depende solamente de la simetría del cristal; en general M es un entero mayor o igual a 1.

### 2.2.2 Factor de Lorentz- Polarización ( $L_P$ )

Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen en la intensidad del haz difractado. Estos factores se combinan para dar el llamado factor de Lorentz. Éste a su vez se combina con el factor de polarización para dar el factor de Lorentz-polarización expresado por la relación

$$LP = \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (6)$$

El efecto global de estos factores geométricos es disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ .

### 2.2.3 Factor de Estructura ( $F_{hkl}$ )

El factor de estructura  $F_{hkl}$  para la reflexión  $hkl$  está dada por la siguiente ecuación

$$F_{(hkl)} = \sum_{N_j} f_{N_j} e^{2\pi i(hx_{N_j} + Ky_{N_j} + lz_{N_j})} e^{-M_j} \quad (7)$$

Donde  $f_{N_j}$  es el factor de dispersión del átomo  $j$  en la celda  $N$ ,  $(x, y, z)$  es la posición del mismo y  $e^{-M_j}$  es el factor de temperatura.  $M$  depende de la función de Debye.

### 2.2.4 Factor de Absorción ( $A$ )

En todas las técnicas de difracción, el haz incidente y el difractado que atraviesan el cristal son parcialmente absorbidos, de modo que el haz difractado tiene una menor intensidad. Esto se representa en la expresión de la intensidad por el factor de absorción  $A$ , el cual depende del ángulo de difracción  $\theta$  y del coeficiente de absorción de la muestra.

# **CAPÍTULO III**

## **MÉTODO DE RIETVELD**

### 3.1 GENERALIDADES

Es un método de refinamiento de estructuras cristalinas. Refina parámetros del modelo teórico de la estructura y efectos instrumentales sobre el diagrama de difracción. En el método de Rietveld, refinamientos por cuadrados mínimos son realizados hasta obtener el mejor ajuste entre el difractograma observado y el calculado; este último está basado en los modelos propuestos para las estructuras cristalinas de los materiales identificados. En el refinamiento se tiene en cuenta, además, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra [12-14].

El método fue desarrollado originalmente para difracción de neutrones, luego fue extendido para el caso de difracción de rayos-x. La cantidad minimizada en el refinamiento de cuadrados mínimos es el residuo  $S_y$  dado por la relación

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (8)$$

donde

$w_i = 1/y_i$ ,

$y_i$  = intensidad observada en el paso  $i$ ,

$y_{ci}$  = Intensidad calculada en el paso  $i$ ,

Un diagrama de difracción de polvo de un material cristalino puede pensarse como una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene una altura máxima, una posición, un ancho, un decaimiento de la intensidad con la distancia al centro del pico, y un área integrada, la cual es proporcional a la intensidad de Bragg,  $I_K$ , donde  $K$  denota los índices de Miller  $h$ ,  $k$ ,  $l$ .  $I_K$  es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura,  $|F_K|^2$  [12-14].

El método consiste en un refinamiento de estructura. No es un método de solución de estructura, aunque puede ser una parte muy importante en un procedimiento de solución de estructura. Típicamente, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad  $y_i$  observada. Las intensidades  $y_{ci}$  son determinadas de los valores de  $|F_K|^2$  calculados del modelo estructural, sumando las contribuciones de reflexiones de Bragg cercanas (dentro de un rango específico) más el fondo (background).

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (9)$$

donde

$s$  es el factor de escala

$K$  representa los índices de Miller  $h, k, l$  para una reflexión de Bragg

$L_K$  contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad

$\phi$  es la función que representa al perfil de difracción

$P_K$  es la función de orientación preferencial

$A$  es el factor de absorción

$F_K$  es el factor de estructura para la reflexión de Bragg de índice  $K$

$y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el paso  $i$

El factor de absorción efectiva,  $A$ , depende de la geometría del instrumento; es tomado como constante para los difractómetros de Rayos X con geometría de Bragg-Brentano.

El procedimiento de cuadrados mínimos lleva a un conjunto de ecuaciones normales, que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas,  $y_{ck}$ , con respecto a cada uno de los parámetros ajustables y se resuelven por inversión de la matriz normal con elementos  $M_{ij}$ , dada por

$$M_{ij} = -\sum_k 2w_k \left[ (y_k - y_{ck}) \frac{\partial^2 y_{ck}}{\partial x_i \partial x_j} - \left( \frac{\partial y_{ck}}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial y_{ck}}{\partial x_j} \right) \right] \quad (10)$$

Donde  $x_i$  y  $x_j$  son los parámetros ajustables. En el uso de este algoritmo es muy común aproximar el elemento de matriz despreciando el primer término. Como resultado se tiene una matriz  $m \times m$  elementos, donde  $m$  es el número de parámetros refinables. Como el residuo es una función no lineal en la mayoría de sus parámetros, la solución se halla por procesos iterativos en los cuales se calculan los incrementos de las variables

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (11)$$

Los mismos son luego aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el modelo; el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la convergencia. Precisamente, debido a esta no-linealidad de las relaciones entre los parámetros y las intensidades, el modelo inicial debe estar cerca del modelo correcto para poder alcanzar el mínimo global, que en caso contrario debería aplicarse un procedimiento de cuadrados mínimos no lineal, utilizar diferentes algoritmos a lo largo del proceso de refinamiento o refinar sobre diferentes conjuntos de datos para evitar caer en falsos mínimos.



El modelo seleccionado para el cálculo de intensidades  $y_{ci}$  contempla distintas posibilidades para seleccionar la forma y ancho del perfil de la reflexión, factores correctivos por errores producidos por el desplazamiento de la muestra o corrimiento de cero del instrumental, parámetros refinables para corregir la asimetría de los perfiles a bajo ángulo, el fondo y la orientación preferencial de la muestra. La intensidad del fondo en el paso  $i$ -ésimo,  $y_{bi}$ , puede ser obtenida de una tabla de intensidades, de una interpolación lineal o de una función específica para el fondo. Las funciones disponibles que modelan el perfil de las reflexiones corresponden generalmente a Gaussianas, Lorentzianas, Pseudo Voigt, siendo esta última una de las más utilizadas para datos de difracción de rayos X. Estas funciones son expresadas como

$$\frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2) \quad \text{Gaussiana}(G) \quad (12)$$

$$\frac{\sqrt{C_1}}{H_K \sqrt{\pi}} 1 / \left[ 1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right] \quad \text{Lorentziana}(L) \quad (13)$$

$$\eta L + (1 - \eta) G \quad \text{Pseudo Voigt}(pV)$$

$C_0$  y  $C_1$  son constantes y  $\eta = \eta(2\theta)$ .

El ancho  $H_K$  de las reflexiones suele medirse por el ancho a mitad de altura ( $FWHM$ ), el cual resulta bien modelado por

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (14)$$

donde  $U$ ,  $V$  y  $W$  son parámetros refinables.

### 3.2 INDICADORES DE LA CALIDAD DEL REFINAMIENTO [12-14]

Como ya se mencionó, el método de Rietveld es un proceso que ajusta parámetros refinables hasta que el residuo sea mínimo. Para evaluar la calidad del refinamiento y poseer un criterio de ajuste fueron desarrollados varios índices o indicadores “ $R$ ”. Los más usados son:

1. Factor  $R_p$  del difractograma:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (15)$$

2. Factor  $R_{wp}$  pesado:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (16)$$

donde  $w_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades, mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

3. Factor  $R_{exp}$  esperado:

$$R_{exp} = \sqrt{\left[ (N - P) / \sum w_i y_i^2 \right]} \quad (17)$$

donde

$N$  es el número de datos observados

$P$  es el número de parámetros a refinar

#### 4. Bondad del ajuste:

$$S = R_{wp}/R_{exp} \quad (18)$$

Desde el punto de vista puramente matemático,  $R_{wp}$  es el más significativo, porque su numerador es el residuo del proceso de minimización; por este motivo es el que refleja mejor los progresos del refinamiento. Otro factor importante es la bondad del ajuste  $S$  (que no debe confundirse con el residuo). El valor idealmente esperado es 1. Un valor alto de  $S$  es indicativo que se debe mejorar el modelo. Por otro lado, un valor pequeño de  $S$  indica una baja estadística de contaje o un fondo muy alto.

**CAPÍTULO IV**  
**MATERIALES Y**  
**MÉTODOS EXPERIMENTALES**

Fueron evaluados 2 grupos de muestras, a los que llamaremos grupo A y grupo B. Las muestras del grupo A fueron extraídas directamente de cantera, las del grupo B provienen de la Universidad de Piura donde fueron sedimentadas. Los resultados de este estudio y otros similares fueron publicados en revistas indexadas [15-19].

#### 4.1 MUESTRAS DEL GRUPO A

Estas muestras provienen de canteras de la región de Chulucanas, provincia de Morropón en el departamento de Piura (Figura 14). La cerámica de esta región tiene raíces culturales profundas que nacen en las culturas prehispánicas Tallán y Vicús (500 años d.C.), extendidas en el norte del Perú. La cultura Vicús, desarrollada a escasos kilómetros de la ciudad de Chulucanas, aportó la técnica de decoración "en negativo" (la cual explicamos brevemente en el Anexo de este trabajo) que se ha convertido en la principal característica de la cerámica de Chulucanas. La cultura Tallán, desarrollada cerca de la actual ciudad de Piura, heredó la técnica del paleteado, una singular forma de modelar vasijas tan sólo utilizando una paleta de madera y una piedra redondeada.



**Figura 14. Ubicación de la región de Chulucanas.**

En una muestra de arcilla natural es necesario separar los minerales de arcillas de aquellos que no lo son, como el cuarzo que puede llegar a tener el tamaño de grano muy similar al de la arcilla. La presencia de los minerales no arcillosos puede reducirse considerablemente por sedimentación. Previamente a este proceso, es necesario la pulverización y tamizado de las muestras.

#### **4.1.1 Pulverización**

Es la reducción del tamaño de partículas, sin provocar cambios en el tamaño de las partículas fundamentales de la muestra. La reducción se lleva a cabo dividiendo o fraccionando la muestra presionándola contra las paredes de un mortero con la ayuda de un mazo hecho del mismo material que el mortero, de manera que toda la muestra se homogenice (Figura 15) [20,21].



**Figura 15. Pulverización de la muestra con mortero.**

### 4.1.2 Tamizado

El tamizado es un método de separación de partículas basado exclusivamente en el tamaño de las mismas. Consta de una malla metálica constituida por barras tejidas y que dejan un espacio entre sí por donde se hace pasar la muestra previamente pulverizada. Las aberturas del tejido, que en conjunto constituyen la superficie de tamiz, pueden ser de distintas dimensiones. El tamiz que se usó en este trabajo tiene una malla de  $160\mu\text{m}$  (Figura 16) [20,21].



**Figura 16.** Tamiz con malla  $160\mu\text{m}$  y fuente de colecta.

### 4.1.3 Método del hidrómetro

Uno de los métodos más útiles para reducir la presencia de los minerales no arcillosos, es el método del hidrómetro (ASTM 152-H), técnica basada en la ley de Stokes, la cual consiste en calcular empíricamente la velocidad ( $V_T$ ) de caída de las partículas en un fluido viscoso por efecto de la fuerza gravitacional. Para este análisis se considera que la caída de las partículas en el medio debe ser libre y sin limitaciones, dichas partículas deben ser esféricas, rígidas y lisas, siendo el tamaño de cada partícula menor a 20  $\mu m$ .

$V_T$  es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido  $\eta$  y proporcional a la fuerza gravitacional  $g$  (cm/seg<sup>2</sup>). Así mismo es directamente proporcional a la diferencia de densidades de la partícula y del líquido ( $d_p - d_l$ ), y al cuadrado del diámetro de la partícula  $D^2$  (en centímetros) [22-24]. Bajo estas condiciones la ecuación de Stokes para  $V_T$  queda descrita de la siguiente manera:

$$V_T = g(d_p - d_l) \frac{D^2}{18\eta} \quad (19)$$

La ley de Stokes se puede reescribir en función de:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} \rightarrow V = \frac{h}{t} \quad (20)$$

Tomando la distancia como la profundidad  $h$ , igualamos la ecuación 1 y 2, obteniendo:

$$t = \frac{18\eta h}{g(d_p - d_l)} D^2 \quad (21)$$

La ecuación 3 permite determinar la profundidad  $h$  a la que caen las partículas (en centímetros) durante un intervalo de tiempo  $t$  (en segundos). Las partículas en sedimentación a través de un fluido en centrífuga obedecen la misma ley.



Las Tablas 1 y 2 dan soluciones de la ley de Stokes para la sedimentación por gravedad normal y por centrifugación (Jackson, 1969). La Tabla 1 indica los tiempos de sedimentación para un cilindro estándar; la Tabla 2 indica la densidad específica aproximada de una partícula según su tamaño, la velocidad de centrifugado en RPM y el tiempo de centrifugado [22-24].

**Tabla 1.** Tiempos de sedimentación por gravedad de las partículas en agua a 20°C.

Diámetro de la partícula (μm)	H (cm) (profundidad)	minutos	segundos
50	----	----	22
20	----	2	20
5	----	37	30
2	3	50	----

**Tabla 2.** Tiempos específicos para sedimentación de partículas por centrífuga.

Diámetro de la partícula (μm)	Densidad específica (sp.g)	Rapidez de centrífuga (RPM)	Tiempo (minutos)
5	2.65	300	3.3
2	2.65	750	3.3
0.2	2.50	2400	35.4

#### Determinación del tiempo de sedimentación de las partículas de arcilla:

Usando la ecuación (3) para hallar el coeficiente de viscosidad del líquido tenemos:

$$\eta = \frac{t}{18h} g(d_p - d_l) D^2 \quad (22)$$

Usando los valores empíricos de la tabla 1 y 2, donde:

$d_p = 2.65 \frac{g}{cm^3}$	densidad específica de la partícula.
$d_l = 1 \frac{g}{cm^3}$	densidad específica del líquido.
$h = 3 \text{ cm}$	profundidad aparente.
$D = 2 \mu m$	diámetro de la partícula (arcilla).
$t = 50 \text{ min}$	tiempo de sedimentación por gravedad.
$g = 9.8 \frac{m}{s^2}$	aceleración de la gravedad.

Sustituyendo en la ecuación (22), resulta:

$$\eta = \frac{50(60)s}{18(3)10^{-2}m} (9.8) \frac{m}{s^2} \left( 2.65 \left( \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \right) \frac{kg}{m^3} - 1 \left( \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \right) \frac{kg}{m^3} \right) (2.10^{-6})^2 m^2$$

$$\eta = 3.593 \times 10^{-4} \frac{kg}{m.s}$$

Una vez obtenido el valor de la viscosidad del fluido, se reemplaza en la ecuación (3) para encontrar el tiempo de sedimentación por centrífuga de las muestras investigadas en este trabajo, donde se consideró un valor empírico de la profundidad de  $h=23 \text{ cm}$ . Por lo tanto, el tiempo de sedimentación resultante es de 6.943 horas.

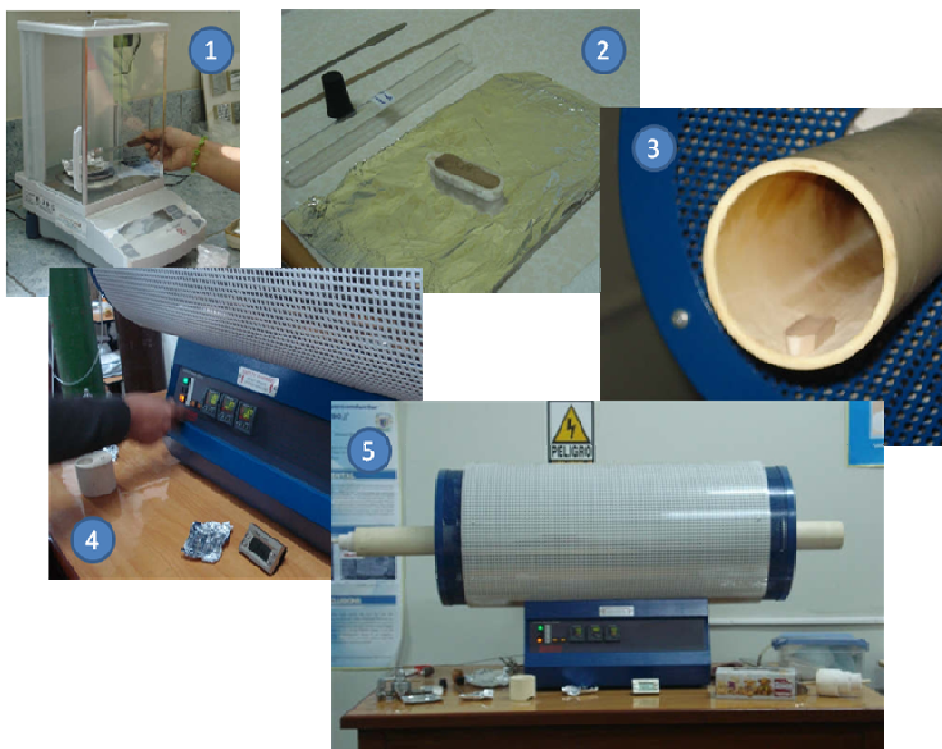
## **4.2 MUESTRAS DEL GRUPO B**

Estas muestras provienen de la universidad de Piura, donde fueron preparadas (sedimentadas). En tal sentido, en este trabajo la preparación de estas muestras está referida a la pulverización y tamizado, procedimiento descrito anteriormente.

## **4.3 TRATAMIENTO TÉRMICO**

El procedimiento que describimos seguidamente fue aplicado a ambos grupos de muestras A y B. Fue utilizado un horno de tres etapas, Modelo PT 1600. Las muestras fueron sometidas a temperaturas desde 100°C hasta 400°C, con intervalos de 50°C; tiempo de tratamiento de 2 hs. y velocidad de ascenso de 5°C/min., en ambiente de aire. Fue usado aproximadamente 1,7gr de muestra, cantidad que cubre la capacidad del crisol utilizado. La secuencia del tratamiento es mostrada en la Figura 17 y descrita como sigue:

- 1) Colocamos el crisol con la muestra en la cavidad del horno, ubicándolo en el centro del mismo.
- 2) Programamos el horno con las condiciones antes descritas.
- 3) Completado el tiempo de tratamiento, esperamos que el horno estabilice su temperatura a temperatura ambiente, retiramos la muestra, la almacenamos en un tubo de ensayo y en ambiente seco.



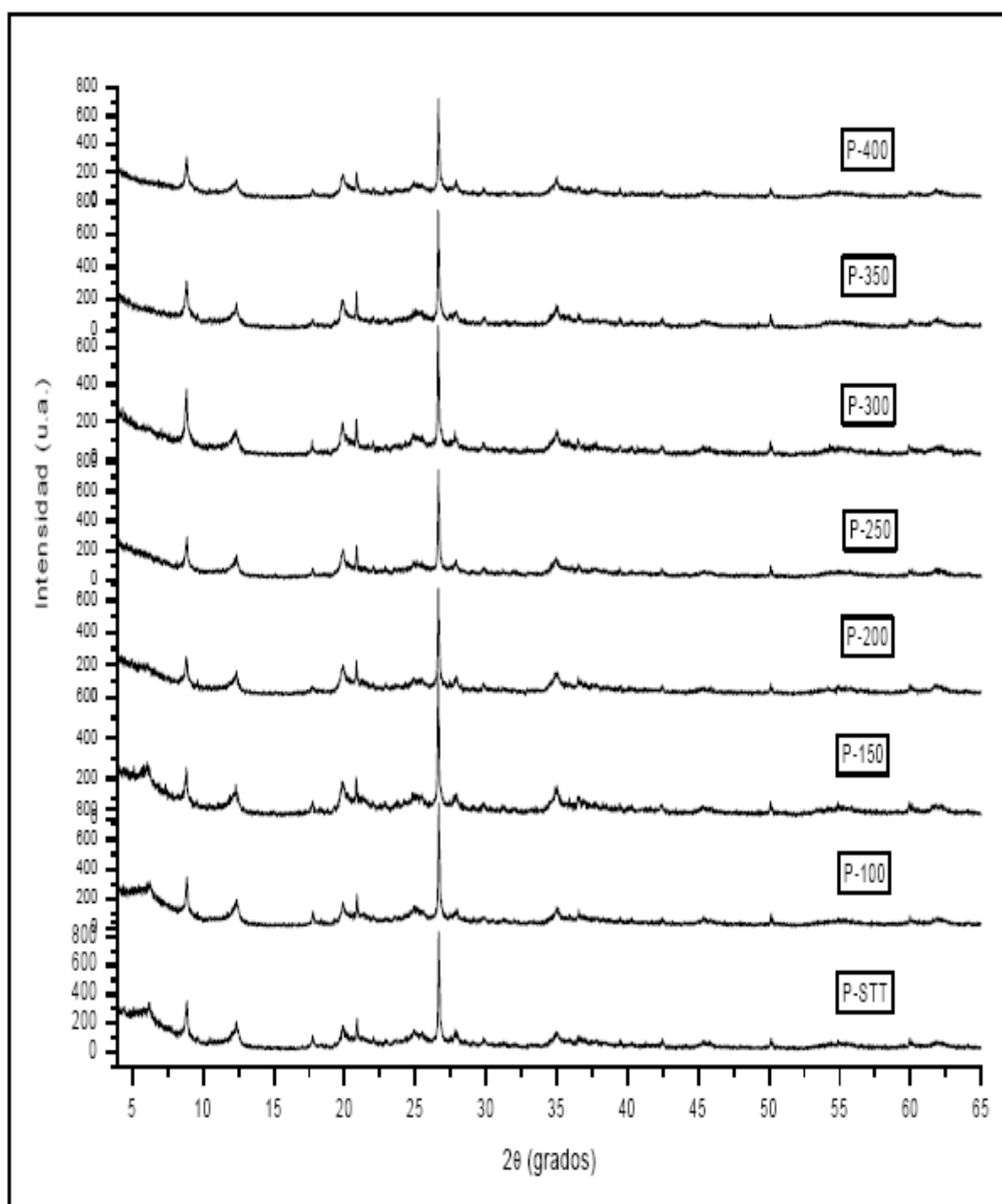
**Figura 17. Secuencia del tratamiento térmico de las muestras.**

Para cada temperatura fue usada una nueva muestra; denominamos estas muestras asociándolas a la temperatura de tratamiento (P-STT: muestra sin tratamiento térmico; P-100: muestra a 100°C, etc.). Medidas de difracción de rayos-X (DRX) fueron realizadas antes y después de cada tratamiento térmico.

## **4.4 MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

### **4.4.1 Muestras del grupo A**

Fue usado un difractómetro Bruker, modelo D8-Focus, geometría  $\theta$ - $2\theta$  y radiación de Cu ( $K\alpha$ ), "slit" receptor de 0.1 mm, "slit" de divergencia de 1 mm, "soller" de  $2.5^\circ$ , con detector de centelleo; fue usado un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Las medidas fueron realizadas en el intervalo de  $4^\circ$  a  $65^\circ$ , con paso de  $0.02^\circ$  y 4s por paso. La Figura 18 muestra los difractogramas correspondientes a medidas antes y después de cada tratamiento térmico, hasta  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 18.** Difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico (STT) y las tratadas hasta 400°C.

#### 4.4.1.1. Identificación de fases

Para la identificación de fases utilizamos el programa EVA de Bruker-AXS. Fueron identificadas fases de montmorillonita-Ca, albita, muscovita, illita, vermiculita, cuarzo, caolinita, y nacrita, cuyos picos principales son señalizados en la Figura 19. Esta identificación fue confirmada por refinamiento estructural con el método de Rietveld, como mostraremos más adelante.

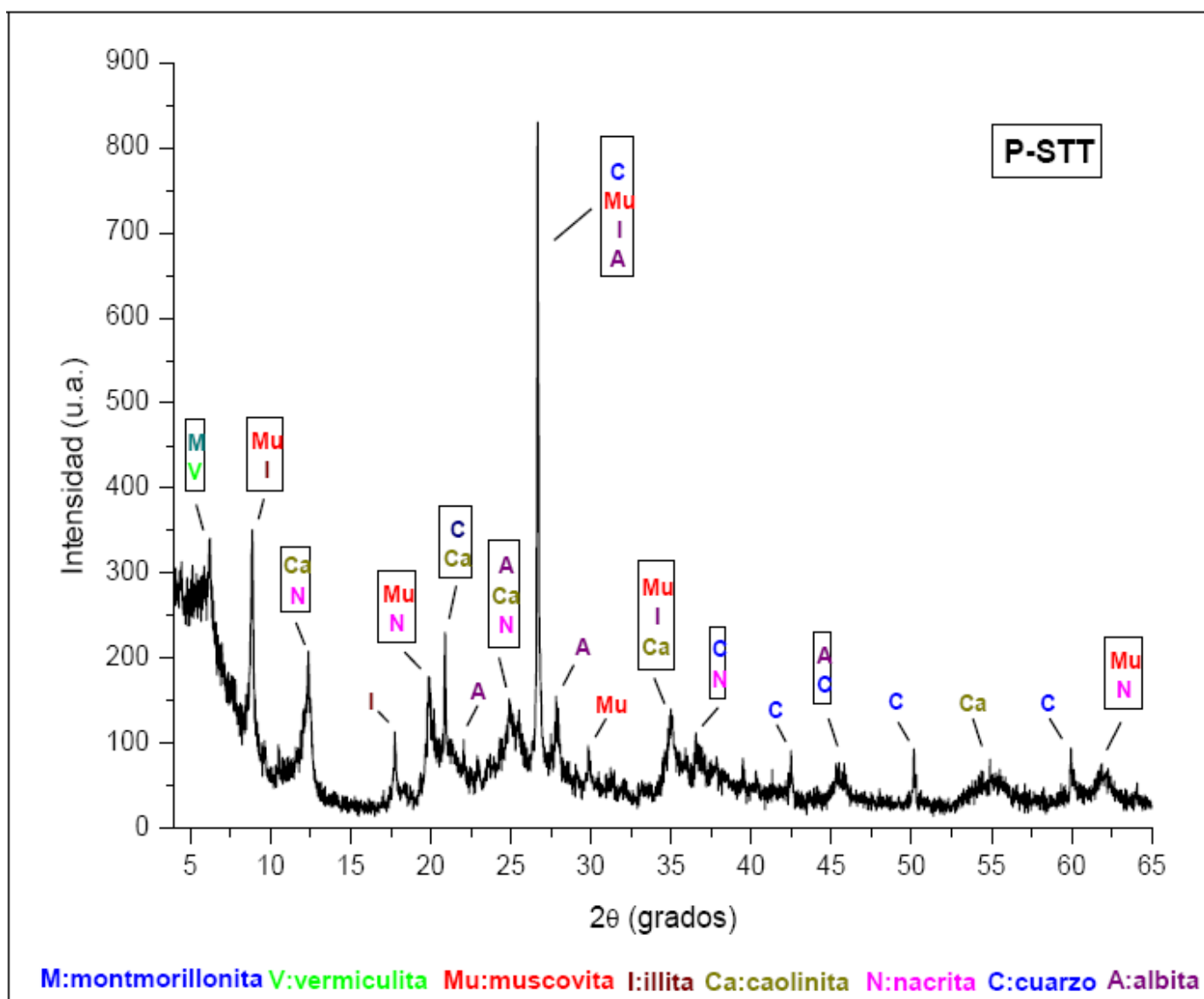
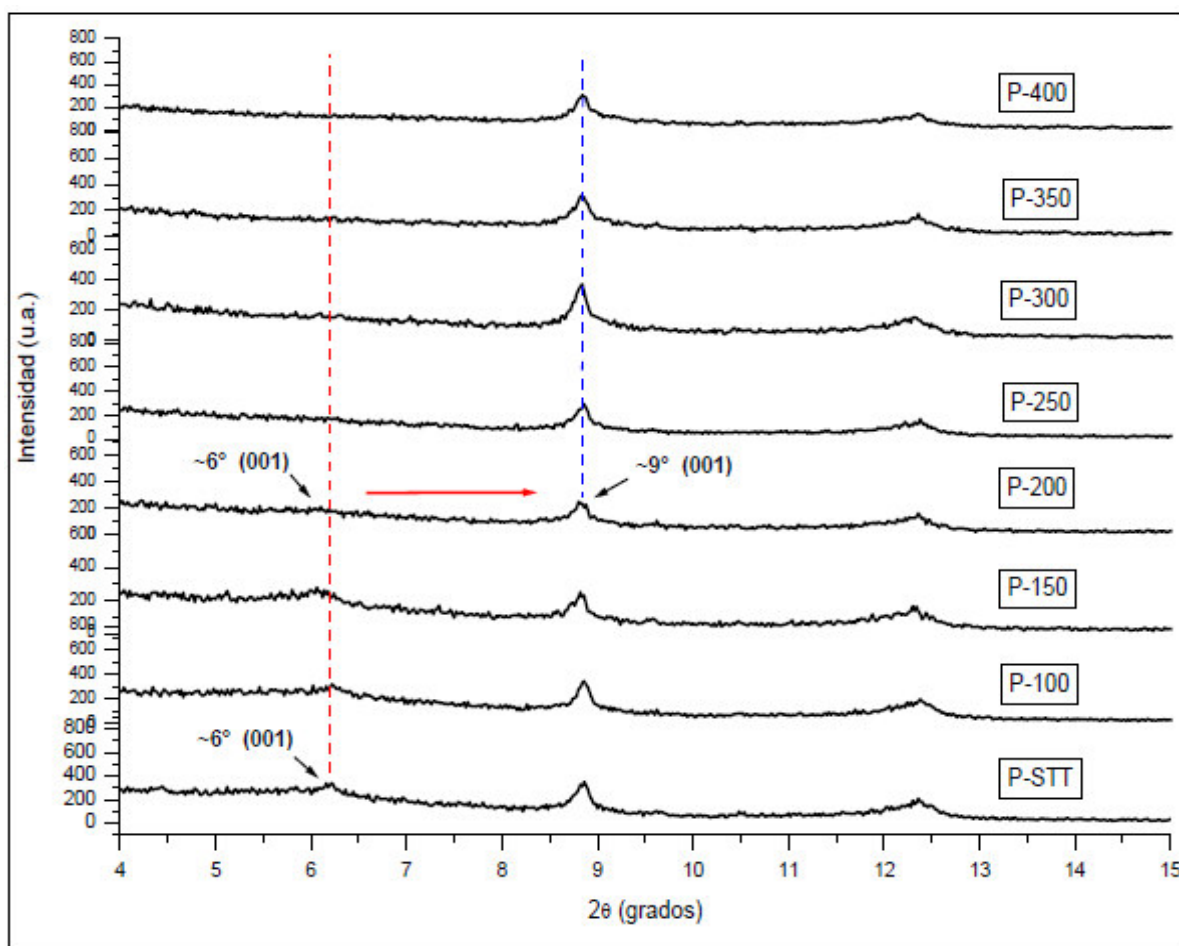


Figura 19. Fases identificadas en la muestra P-STT.

Cambios estructurales son observados en la montmorillonita-Ca en los primeros calentamientos. Como se muestra en la Figura 20, a medida que aumenta la temperatura, la intensidad del pico (001) disminuye hasta desaparecer a la temperatura de 250°C, en tanto que simultáneamente la posición angular ( $2\theta$ ) de este pico va variando hacia ángulos ligeramente mayores, de  $\sim 6^\circ$  a  $\sim 9^\circ$ , con un aumento de su intensidad en esta nueva posición. Este comportamiento es esperado en las arcillas expansivas como la montmorillonita-Ca, debido a la disminución de la distancia interlamilar durante el tratamiento térmico. Las variaciones de este parámetro son calculadas por el Método de Rietveld que mostramos en la próxima sección.

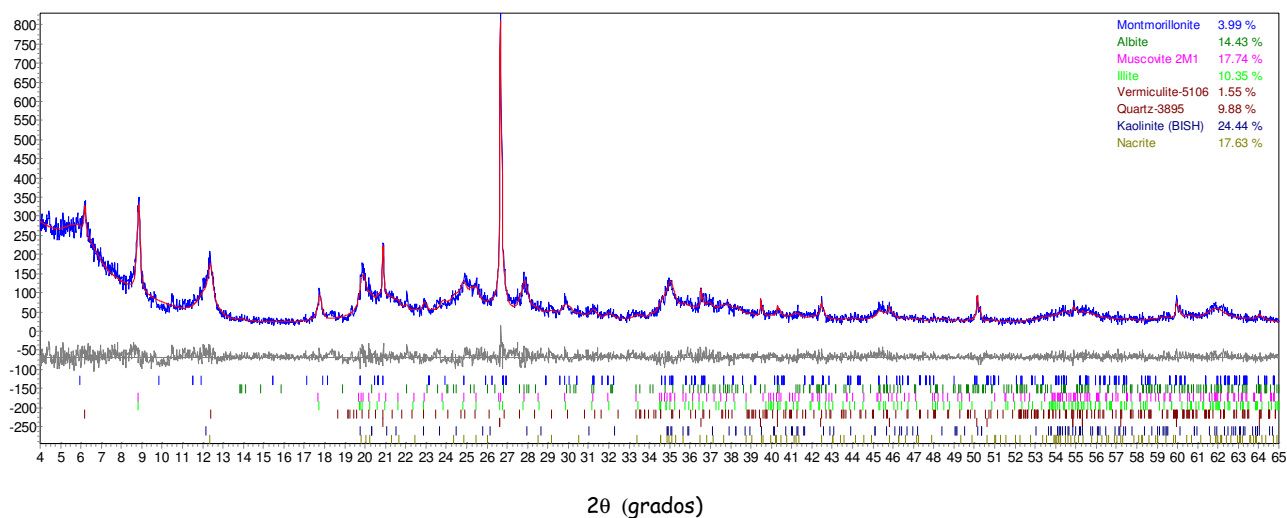


**Figura 20.** Desplazamiento del pico (001) de la montmorillonita-Ca, de la posición  $\sim 6^\circ$  a  $\sim 9^\circ$  ( $2\theta$ ), con el aumento de la temperatura.

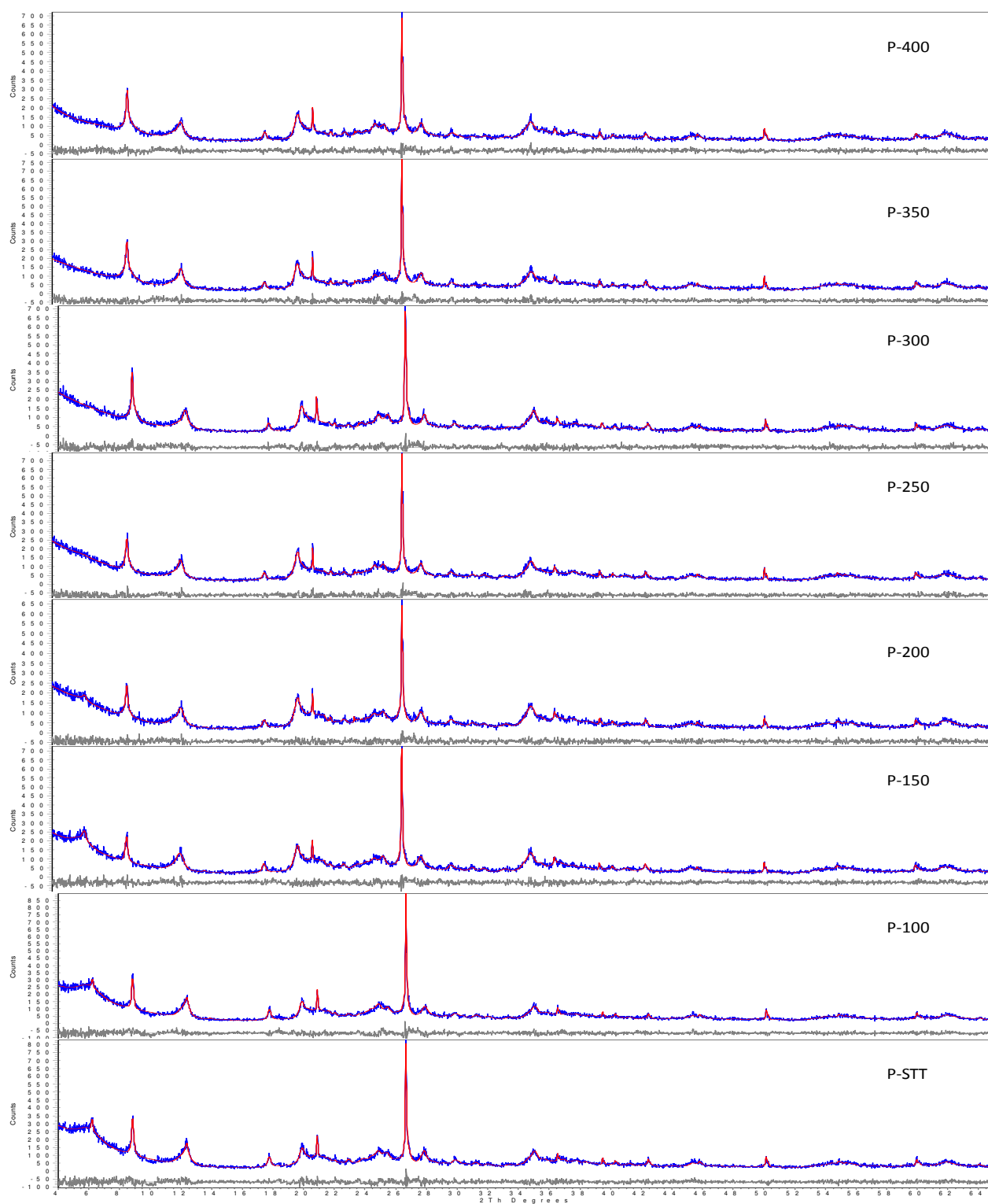


#### 4.4.1.2. Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld

Todas las fases identificadas fueron refinadas estructuralmente y determinado su porcentaje en peso, usando el programa Topas. Para el ajuste se usó la función PV-TCHV (pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting). La Figura 21 presenta los resultados del modelamiento de la reflectividad por refinamiento estructural para la muestra P-STT. En la Figura 22 presentamos los resultados del refinamiento para el conjunto de muestras. No fue observada orientación preferencial.



**Figura 21. Modelamiento de la reflectividad de la muestra P-STT mostrando detalles del refinamiento.**



**Figura 22. Modelamiento de la reflectividad de la muestra STT y las tratadas hasta  $400^\circ\text{C}$ .**

En la Tabla 3 presentamos los valores de los índices de ajuste  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  para cada refinamiento y cada muestra. La proximidad de los valores de los índices de ajuste  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  da cuenta de la calidad del refinamiento.

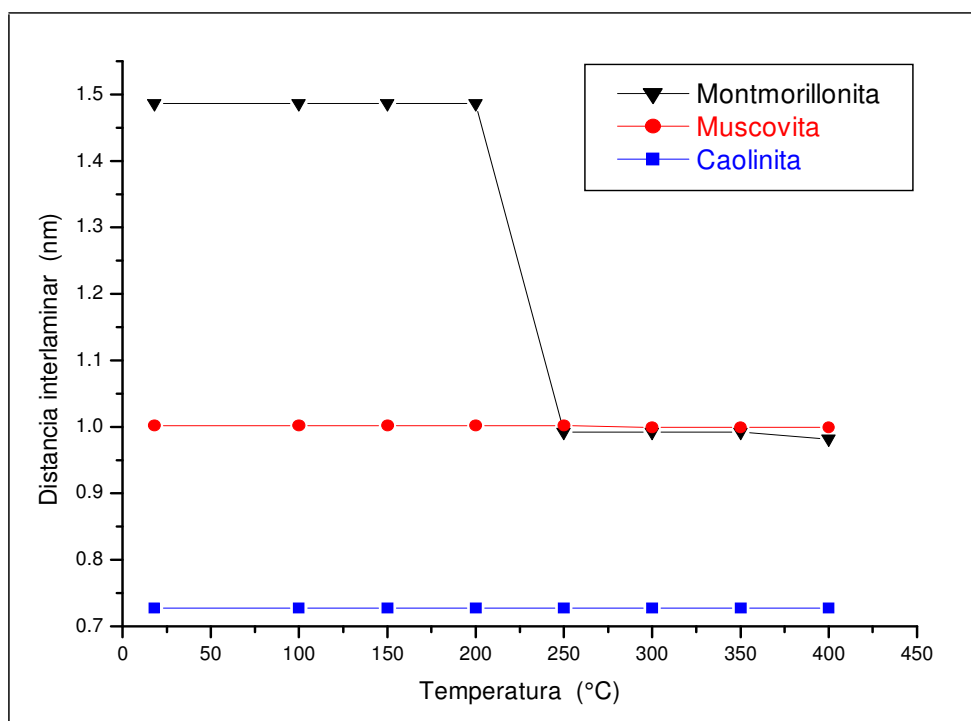
**Tabla 3. Índices R de refinamiento.**

Muestras	Índices de ajuste (%)	
	$R_{wp}$	$R_{exp}$
P-STT	13.68	12.00
P-100	14.17	12.15
P-150	13.98	12.56
P-200	14.21	12.70
P-250	13.96	12.72
P-300	14.48	12.68
P-350	14.35	12.88
P-400	13.97	12.94

La variación del valor de  $d_{001}$  con el aumento de la temperatura para la montmorillonita-Ca (arcilla expansiva) fue determinada refinando los parámetros de la celda unitaria; los valores son mostrados en la Tabla 4, donde también se incluyen resultados para la muscovita y caolinita (arcillas no-expansivas). La Figura 22 muestra gráficamente estas variaciones.

**Tabla 4. Valores de  $d_{001}$  (en nm) de la montmorillonita-Ca, caolinita y muscovita en muestras tratadas hasta 400°C, determinados por refinamiento. (STT: sin tratamiento térmico)**

Fases	STT	Temperatura (°C)						
		100	150	200	250	300	350	400
Montmorillonita-Ca	1.486	1.486	1.486	1.486	0.992	0.992	0.992	0.982
Caolinita	0.727	0.727	0.727	0.727	0.727	0.727	0.727	0.727
Muscovita	1.002	1.002	1.002	1.002	1.002	1.000	1.000	1.000



**Figura 23. Efecto del aumento de temperatura sobre la distancia interlaminar de arcilla expansiva (montmorillonita-Ca) y no-expansiva (muscovita y caolinita).**

En el caso de la montmorillonita-Ca, el valor de  $d_{001}$  (de 1.486 nm antes del tratamiento térmico) presenta una disminución de  $\sim 0.5$  nm a 250°C de calentamiento; la distancia se reduce a 0.992 nm. Siendo el tamaño de una molécula de agua alrededor de 0.202 nm, se puede esperar que una disminución de  $d_{001}$  mayor a ese valor podría deberse a que esta especie está siendo removida. La literatura señala que las montmorillonitas cálcicas con distancias interlaminares en torno de 1.5 nm tienen una doble capa de agua en la r.i. [25]. Cuando se calienta la montmorillonita-Ca y se logran temperaturas menores a 200 °C, el agua que pierde proviene mayormente de su superficie y poros; a temperaturas mayores, el agua removida es aquella localizada en la región interlaminar. Por ello, asumimos que la disminución de  $d_{001}$  de aproximadamente 0.5 nm entre 200 °C y 250 °C sea debido a la remoción de las dos capas de agua que ocupaban esta región. A diferencia de la montmorillonita-Ca, la caolinita y la muscovita no presentan disminución significativa en su distancia interlaminar con el aumento de la temperatura, pues la unión entre todas sus retículas es lo suficientemente firme para no permitir la penetración de moléculas de agua, evitando con esto el hinchamiento y, consecuentemente, la contracción con la cocción.

La Tabla 5 presenta los porcentajes en peso de las fases correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta 400 °C. En todas las muestras se observó un mayor porcentaje en peso de arcillas no-expansivas en relación a las expansivas.

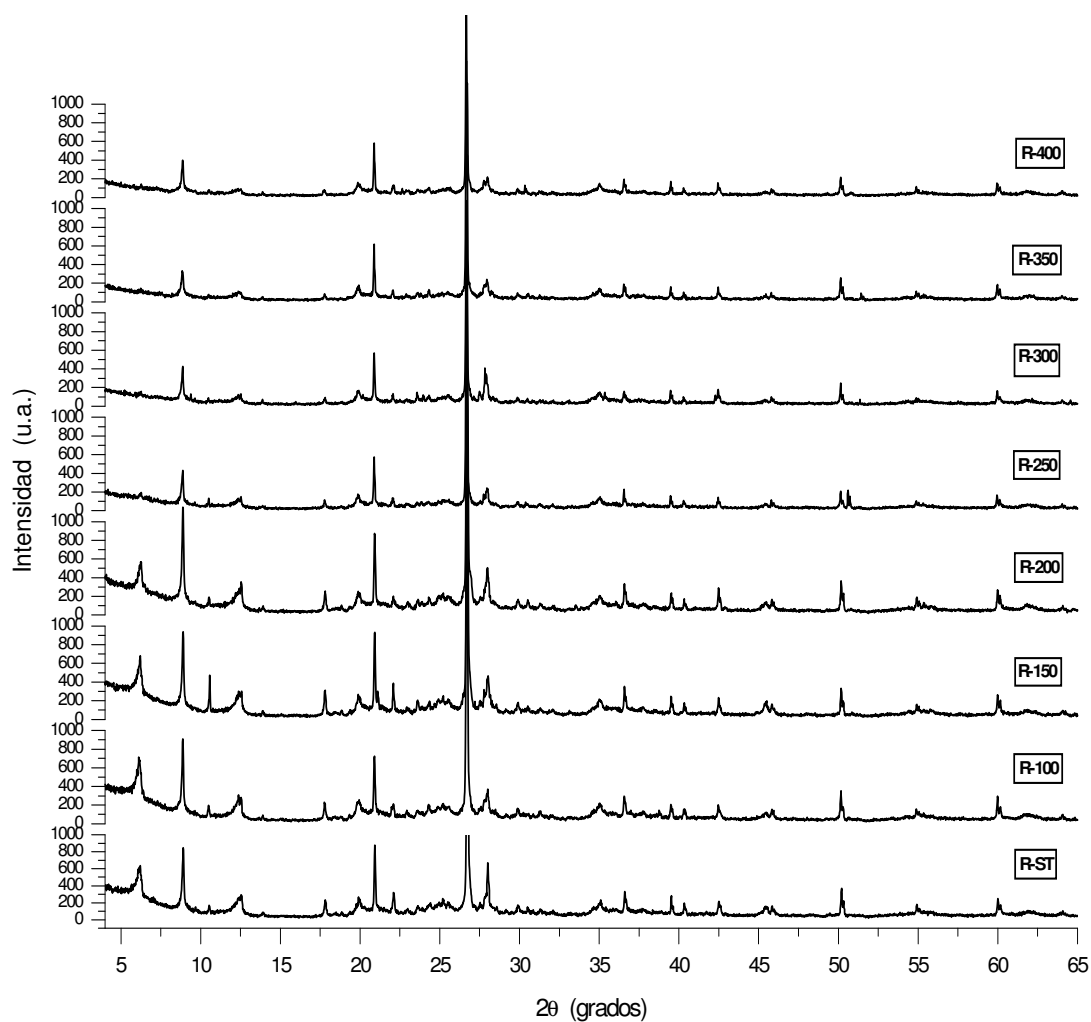
**Tabla 5. Porcentaje en peso de las fases y su variación con el aumento de la temperatura, determinados por refinamiento. [M: montmorillonita-Ca, V: vermiculita, Mu: muscovita, I: illita, Ca: caolinita, N: nacrita, C: cuarzo, A: albita].**

Temp (°C)	Fases							
	M	V	Mu	I	Ca	N	C	A
STT	3.99	1.55	17.74	10.35	24.44	17.63	9.88	14.43
100	3.72	0.98	15.99	16.03	20.94	26.89	8.73	6.73
150	2.93	2.01	23.69	11.52	20.96	24.82	7.92	6.15
200	2.93	0.84	25.46	9.99	17.35	32.50	7.68	3.25
250	2.89	--	29.96	10.20	17.43	27.93	8.56	3.03
300	2.91	--	24.09	14.64	17.44	28.72	9.28	2.92
350	2.91	--	30.79	13.10	16.86	24.57	8.99	2.78
400	2.91	--	39.91	11.23	16.40	16.32	9.77	3.46

En particular, en la muestra sin tratamiento térmico (P-STT) fue determinado ~24% de caolinita y ~4% de montmorillonita-Ca.; estos porcentajes tienden a disminuir con el aumento de la temperatura.

#### 4.4.2 Muestras del grupo B

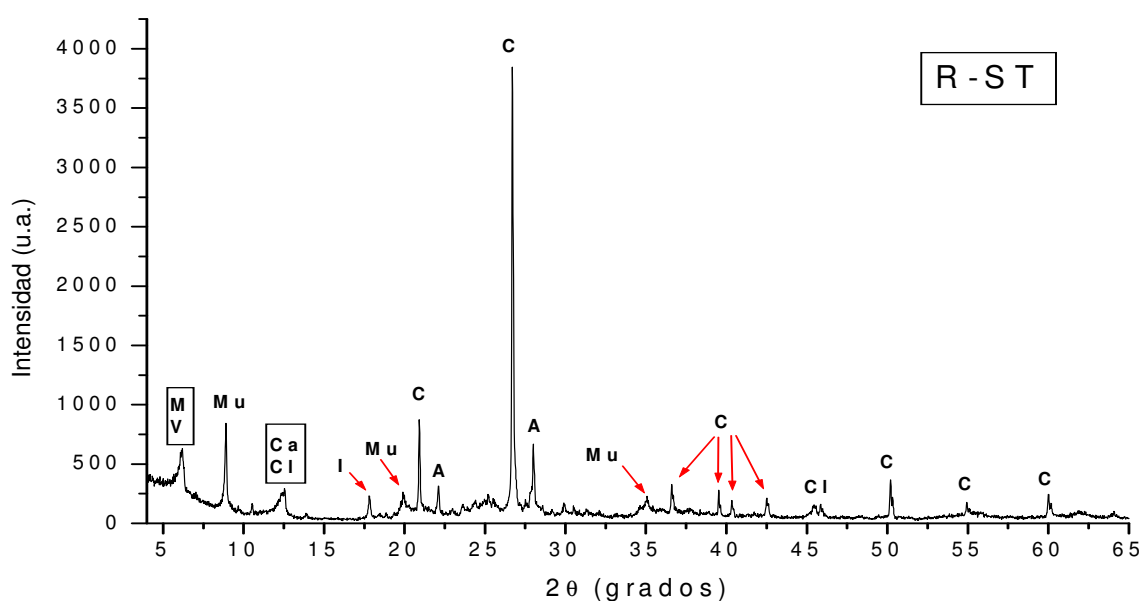
Las medidas fueron realizadas en las mismas condiciones que en el caso anterior. La Figura 24 muestra los difractogramas correspondientes a medidas antes del tratamiento térmico y con tratamiento de 100°C a 400°C, con intervalos de 50°C.



**Figura 24. Difractogramas de muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento de 100°C a 400°C.**

#### 4.4.2.1. Identificación de fases

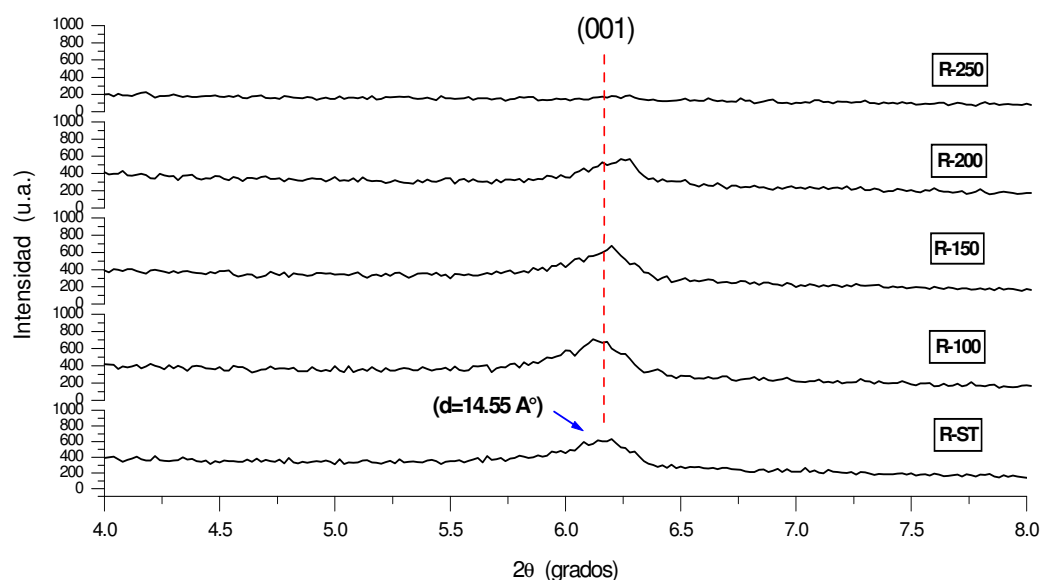
La identificación de fases reportó la presencia de montmorillonita-Ca, vermiculita, muscovita, caolinita, chlorita, illita, cuarzo y albita, cuyos picos principales son indicados en la Figura 25. Estos resultados fueron confirmados por refinamiento estructural con el método de Rietveld, como es mostrado más adelante.



**Figura 25.** Difractograma de la muestra sin tratamiento térmico, con identificación de fases. (M: montmorillonita-Ca; V: vermiculita; Mu: muscovita; Ca: caolinita; Cl: chlorita; I: illita; C: cuarzo; A: albita).



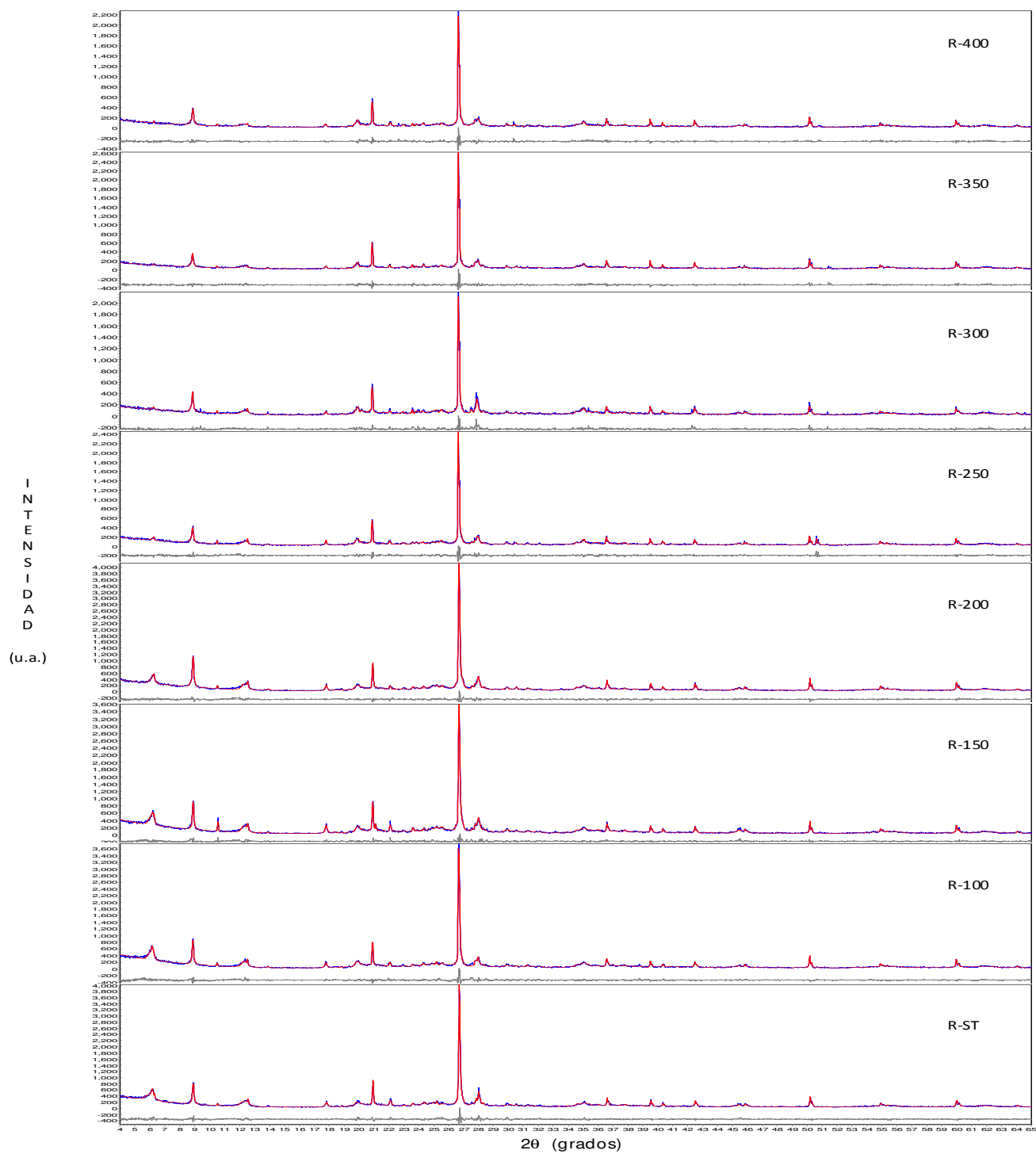
En la Figura 26 presentamos una vista ampliada de las medidas en el intervalo de  $4^\circ$  a  $10^\circ$  ( $2\theta$ ). Puede observarse que en los primeros calentamientos, la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca disminuye hasta desaparecer a la temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , lo que estaría indicando cambios estructurales en esta fase debido al aumento de la temperatura. Estos cambios están referidos particularmente a una disminución en su distancia interlaminar y, por lo tanto, un cambio de posición angular del pico (001), comportamiento característico de las arcillas expansivas. Las variaciones de este parámetro fueron calculadas por refinamiento estructural.



**Figura 26. Decaimiento de la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca con el aumento de la temperatura.**

#### **4.4.2.2. Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld**

Los parámetros estructurales y los porcentajes en peso de todas las fases, para el conjunto de muestras investigadas, fueron determinados por refinamiento estructural. Para el ajuste fue aplicada la función PV-TCHZ (pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings); la Figura 27 presenta los resultados del modelamiento. No fue observada orientación preferencial.



**Figura 27. Refinamiento estructural por el método de Rietveld de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta  $400^\circ\text{C}$ .**

Los valores de los índices de ajuste  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  del refinamiento son mostrados en la Tabla 6.

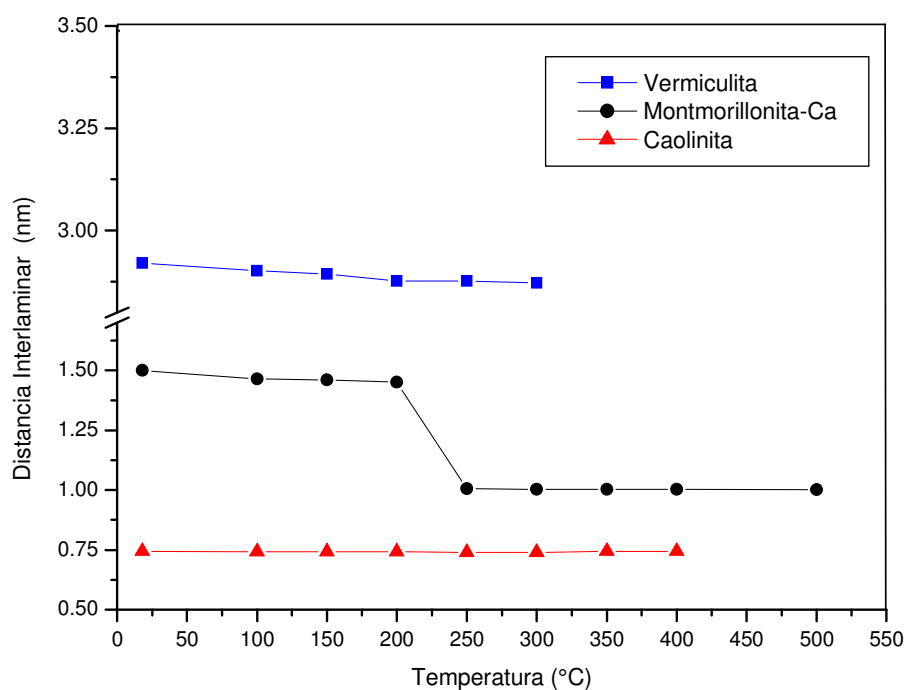
**Tabla 6. Índices  $R$  de refinamiento**

Muestras	Índices de ajuste (%)	
	$R_{wp}$	$R_{exp}$
R-ST	9.33	13.21
R-100	9.40	13.11
R-150	9.26	12.69
R-200	9.24	12.77
R-250	12.55	16.36
R-300	12.72	17.84
R-350	12.94	17.03
R-400	13.08	16.09

Los cambios en la distancia interlaminar  $d_{001}$  de la montmorillonita-Ca (arcilla altamente expansiva) debido al aumento de la temperatura, fueron determinados refinando los parámetros de la celda unitaria; los valores son mostrados en la Tabla 7, donde también se incluye resultados para la vermiculita (arcilla moderadamente expansiva) y caolinita (arcilla no-expansiva). La Figura 28 muestra gráficamente estos cambios

**Tabla 7. Valores de la distancia interlaminar (en nm) de la montmorillonita-Ca, vermiculita y caolinita. (ST: sin tratamiento térmico)**

FASES	TEMPERATURA (°C)							
	ST	100	150	200	250	300	350	400
Montmorillonita-Ca	1.500±0.004	1.465	1.460	1.450	1.006	1.003	1.003	1.003
Vermiculita	2.921±0.002	2.902	2.894	2.877	2.877	2.872	--	--
Caolinita	0.743±0.0004	0.742	0.742	0.742	0.740	0.740	0.743	0.744



**Figura 28. Efecto del aumento de temperatura sobre la distancia interlaminar de la montmorillonita-Ca (arcilla altamente expansiva), vermiculita (moderadamente expansiva) y caolinita (no-expansiva).**

A 250°C, la montmorillonita-Ca presenta una disminución drástica en su distancia interlaminar  $d_{001}$ , de 1.5 nm a 1.0 nm, debido al tratamiento térmico que provoca la remoción de moléculas de agua de la región interlaminar. Para el caso de la vermiculita, la disminución de la distancia interlaminar es mucho menor (~0.04 nm), en tanto que la caolinita no presenta disminución significativa de este parámetro.

La Tabla 8 presenta los porcentajes en peso de las fases de las muestras tratadas térmicamente hasta 400°C, valores determinados por refinamiento. Como se observa, en todas las muestras hay mayor porcentaje de arcilla no-expansiva (muscovita, illita, caolinita), en comparación con la expansiva (montmorillonita-Ca, vermiculita).

**Tabla 8: Porcentaje en peso de las fases y su variación con el aumento de la temperatura (M: montmorillonita-Ca, V: vermiculita, Mu: muscovita, I: illita, Ca: caolinita, C: cuarzo, A: albita, R: riebeckita, Cl: chlorita, O: orthoclasa).**

TEMP (°C)	F A S E S									
	M	V	Mu	I	Ca	C	A	R	Cl	O
ST	1.61	4.53	23.24	7.13	19.97	30.37	9.84	1.12	2.19	--
100	1.93	2.65	27.43	6.73	15.41	32.83	8.58	1.86	2.57	--
150	1.56	2.07	24.07	8.99	15.93	29.67	11.05	2.46	2.29	1.91
200	1.82	1.87	25.06	5.03	15.43	33.15	11.68	0.82	2.47	2.68
250	1.34	1.35	18.66	5.67	15.80	38.94	11.67	0.93	2.88	2.77
300	1.48	0.81	14.90	5.46	12.99	43.00	15.23	0.59	2.80	2.74
350	1.60	--	12.33	6.17	12.63	46.57	15.37	0.70	2.27	2.36
400	2.17	--	13.11	6.67	12.77	44.35	15.87	0.73	2.10	2.23

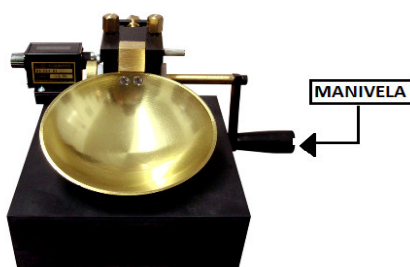
Observamos que la vermiculita estructuralmente colapsa a  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ . Asimismo, en comparación con las muestras del grupo A, observamos un mayor porcentaje de cuarzo, lo cual podría deberse a las diferentes condiciones de sedimentación de un grupo respecto al otro.

## 4.5 DETERMINACIÓN DE LOS LÍMITES DE ATTERBERG

En el presente trabajo, los límites de Atterberg fueron determinados para las muestras del grupo A. Las medidas fueron realizadas en el Laboratorio de Mecánica de Suelos de la Universidad Nacional de Ingeniería. A continuación explicamos el procedimiento seguido.

### 4.5.1 Determinación del Límite líquido

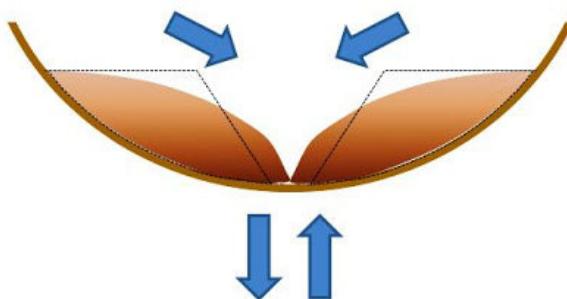
El Límite líquido, como fue definido por Atterberg, ha estado sujeto a distintas variaciones en su determinación. Fue Terzaghi quien le sugirió a Casagrande en 1927 que diseñara un dispositivo mecánico que pudiera eliminar, en la medida de lo posible, los errores del operador en la determinación del mismo. Casagrande desarrolló un dispositivo normalizado (norma UNE 103-103-94) denominado “Cuchara de Casagrande”, también llamado “Copa de Casagrande”. Es un instrumento compuesto de un casquete esférico de metal, fijado en el borde a un dispositivo que mediante la operación de una manivela se produce la elevación del casquete y su subsecuente caída, produciendo así un choque controlado contra una base también metálica (Figura 29).



**Figura 29. Cuchara de Casagrande, también llamada copa de Casagrande.**

## **Procedimiento**

- Colocar la muestra en un vaso pírrex y agregar agua destilada hasta formar una pasta homogénea.
- Colocar la pasta en la copa de bronce del equipo Casagrande hasta enrazarla.
- Rotar la manivela a una velocidad constante.
- Con un acanalado de plástico se forma una zanja en el centro de la pasta (Figura 30).



**Figura 30. Desplazamiento de una muestra en el límite líquido.**

- Contar el número de golpes necesarios para cerrar la zanja en una longitud de 13mm. Desde la zona en que se cerró la zanja, se extrae una cantidad de muestra para determinar su humedad.
- Colocar la cantidad de muestra extraída en un depósito de aluminio y registrar su masa ( $W_H$ ), previamente determinar la masa del depósito vacío ( $W_T$ ).
- Llevar el depósito de aluminio con el contenido al horno y secar a 60°C por 24 horas.
- Retirar el depósito del horno y determinar su masa ( $W_s$ ).



El límite líquido se calcula con la siguiente relación

$$W_L = \frac{W_H - W_S}{W_S - W_T} \times 100 \quad (23)$$

La tabla 9 presenta los resultados del cálculo del límite líquido, incluyendo los valores de los parámetros de la ecuación (23).

**Tabla 9. Resultados para la determinación del límite líquido.**

$W_H$ (gr)	$W_S$ (gr)	$W_T$ (gr)	$W_L$ %
46.13	43.33	37.44	47.54

#### 4.5.2 Determinación del Límite plástico

El Límite plástico se define por convención como el contenido de humedad para el cual un “hilo” de muestra de 3.18 mm de diámetro comienza a desmoronarse.

##### Procedimiento

- Colocar en un recipiente de porcelana 20 gr. de muestra en polvo.
- Agregar agua destilada a la muestra y mezclar uniformemente hasta formar una masa ligeramente húmeda.
- De la masa de arcilla obtenida en el paso anterior, formar varios trozos elipsoidales (Figura 31).



**Figura 31. Preparación de la muestra para la determinación del límite plástico.**

- Tomar uno de los trozos elipsoidales y enrollarlo usando las palmas de las manos. Un movimiento completo está constituido por un desplazamiento.
- La masa elipsoidal al ser enrollada adopta la forma de hilos, cuando estos hilos alcanzan los 3.18 mm de diámetro, se deben quebrar en piezas pequeñas y apretarlos para formar una nueva masa elipsoidal.
- Repetir los pasos hasta que el hilo se desmenuce en varios pedazos cuando alcanza un diámetro de 3.18 mm.
- Colocar todos los pedazos desmenuzados y colocarlos en un depósito de aluminio previamente pesado para determinar su masa  $W_1$ .
- Determinar la masa del depósito de aluminio con los pedazos en su interior ( $W_2$ ).
- Llevar el depósito de aluminio con el contenido al horno y secar a 60°C, por 24 horas.
- Retirar el depósito de aluminio del horno y determinar la masa ( $W_3$ ).

El límite plástico se calcula mediante la siguiente relación:

$$W_P = \frac{W_2 - W_3}{W_3 - W_1} \times 100 \quad (24)$$

La tabla 10 presenta los resultados del cálculo del límite líquido, incluyendo los valores de los parámetros de la ecuación (24).

**Tabla 10. Resultados para la determinación del límite plástico.**

$W_1$ (gr)	$W_2$ (gr)	$W_3$ (gr)	$W_P$ %
37.61	43.75	42.41	27.92

### a) Límite de Retracción

Para determinar el límite de retracción, se procede como se explica seguidamente:

- Se toma la muestra seca, se pulveriza y tamiza (Figura 32).



**Figura 32. Muestra en polvo tamizada.**

- Colocar la muestra en polvo en un recipiente y mezclar completamente con agua destilada en una cantidad suficiente para homogenizarla, quedando lo suficientemente pastosa para colocarla en un molde, sin inclusión de burbujas de aire (Figura 33).



**Figura 33. Muestra homogenizada con agua.**

- Recubrir el interior del molde con una capa delgada de lubricante (por ejemplo, vaselina o aceite de silicón para prevenir la adherencia de la muestra al molde (Figura 34).



**Figura 34. Recubrimiento de la cavidad del molde.**

- Colocar una porción de la muestra húmeda de aproximadamente un tercio de la capacidad del molde en el centro de este y extenderla hasta los bordes, golpeando el molde contra una superficie firme recubierta con papel secante o similar (Figura 35).



**Figura 35. Colocación de la muestra homogénea en el molde.**

- Inmediatamente después del enrasado, pesar el molde con la muestra compactada. Conociendo el peso del molde, podrá determinarse el peso de la muestra húmeda.
- Dejar secar lentamente al aire hasta que la pastilla de muestra moldeada se despegue de las paredes del molde, o hasta que cambie de color oscuro a claro (Figura 36).



**Figura 36. Muestra en reposo a temperatura ambiente.**

- Secar en horno a  $110 \pm 5$  °C .
- En muestras de alta plasticidad, el tiempo de secado en horno no debe ser menor a 24 hs.
- Pesar el molde con la muestra seca.
- Determinar el volumen de la pastilla de muestra seca como se explica seguidamente.
- Llenar una taza con mercurio sobre un plato hasta que desborde, como se muestra en la Figura 37, enrasar presionando con una placa de vidrio (Figura 38).



**Figura 37. Llenado del recipiente con mercurio.**



**Figura 38. Enrasado del recipiente con mercurio.**

- Colocar la pastilla de muestra seca en la taza y sumergirla cuidadosamente, utilizando la placa de vidrio hasta que esta tope firmemente contra el borde de la taza. Es esencial que no quede aire atrapado bajo el trozo de muestra ni bajo la placa de vidrio (Figura 39).



**Figura 39. Determinación del límite de retracción.**

- Medir el volumen de mercurio desplazado por el trozo de muestra, considerando la masa de la muestra y la densidad del mercurio ( $\gamma_{\text{Hg}} = 13,55 \text{ g/cm}^3$ ).

La ecuación para determinar el límite de retracción es

$$\text{LR} = W - \left( (V_h - V_s) \times \frac{\gamma}{m_s} \right) \times 100 \quad (25)$$

donde

LR: Limite de retracción.

W: Humedad de la muestra en el momento de ser moldeada.

$V_h$ : Volumen de la pastilla de la muestra húmeda,  $\text{cm}^3$  (ml).

$V_s$ : Volumen de la pastilla de muestra seca,  $\text{cm}^3$  (ml).

$\gamma$ : Densidad del agua.

$m_s$ : Masa de la muestra seca.

La tabla 11 presenta los resultados del cálculo del límite de retracción, incluyendo los valores de los parámetros de la ecuación (25).

**Tabla 11. Resultados para la determinación del límite de retracción.**

W	$V_h$ (ml)	$V_s$ (ml)	$\gamma$ ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	$M_s$ (gr)	LR %
50.27	13.1	9 ml	1	14.6	22.19

En la Tabla 12 presentamos los Límites de Consistencia ASTM D4318 para las muestras investigadas, determinados por la técnica Copa de Casagrande. Según el método y la escala de plasticidad de Atterberg, referidos en el Capítulo 1 (pág. 16), las muestras investigadas son altamente plásticas ( $IP > 15$ ).

**Tabla 12. Límites de Consistencia ASTM D4318.g**

Límite liquido (%)	Límite plástico (%)	Índice plástico (IP) (%)	Límite de Retracción (%)
47.54	27.92	19.62	22.19



## 4.6 DETERMINACIÓN DE DUREZA

Las medidas de dureza de las muestras del grupo A fueron realizadas en el Laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería. Fueron aplicadas fuerzas de 0.05 y 0.100 Kg-Fuerza en las muestras previamente empastilladas. En la Tabla 13 presentamos las condiciones del ensayo y los valores promedio de dureza (expresados en números de dureza HV) para muestras sin tratamiento térmico (STT) y las sometidas a tratamientos de 200 y 300°C.

**Tabla 13. Valores promedio de dureza de las muestras antes y después del tratamiento térmico de 200 y 300°C.**

Muestra	Fuerza (kg/fuerza)	Diagonal (mm)	Dureza (HV)	Promedio dureza (HV)
P-STT	0.05	68.1	20.1	20.4
	0.05	67.0	20.7	
	0.05	67.6	20.3	
P-200	0.05	66.4	21.0	21.9
	0.05	70.1	18.9	
	0.05	60.1	25.7	
P-300	0.05	65.5	21.7	24.3
	0.10	93.0	21.4	
	0.10	82.0	27.6	
	0.10	84.0	26.3	

Estos resultados presentan un aumento de dureza a medida que aumenta la temperatura de tratamiento: 20.4 HV (sin tratamiento térmico) a 24.3 HV (300°C). Asimismo, los valores de dureza son diferentes para una misma carga aplicada en zonas diferentes de una misma muestra. Esto induce a concluir que esta propiedad no es homogénea en la muestra.

## CONCLUSIONES

A continuación presentamos las conclusiones específicas para los dos conjuntos de muestras investigadas en el presente trabajo.

1. En relación a las muestras del grupo A, concluimos lo siguiente:

Las medidas de DRX reportaron la presencia de montmorillonita-Ca, cuarzo, caolinita, albita, muscovita, vermiculita, nacrita, illita, en las muestras.

El refinamiento estructural por el método de Rietveld reportó una disminución progresiva de la distancia interlaminar de la montmorillonita-Ca según la reflexión (001): de 1.486 nm (temperatura ambiente) a 0.992 nm (250°C), debido a la eliminación del agua superficial y de los poros, así como de la contenida en la región interlaminar de las capas de los silicatos, característica de las arcillas expansivas. La caolinita y la muscovita no presentaron variación significativa en la región interlaminar con el aumento de la temperatura.

Asimismo, el refinamiento reportó la presencia de un mayor porcentaje en peso de arcillas no-expansivas en relación a las expansivas: caolinita 24%, montmorillonita 4%; estos porcentajes van disminuyendo con el aumento de la temperatura.

Los ensayos de plasticidad reportaron un índice plástico de 19.62 % para las muestras, lo que, según la clasificación Atterberg, las caracteriza como altamente plásticas. Entre tanto, los ensayos de dureza mostraron un aumento de la dureza con el aumento de la temperatura: de 20.4 HV antes del tratamiento térmico para 24.3 HV a 300°C. Esta dureza no es homogénea en las muestras.

2. En relación a las muestras del grupo B, concluimos lo siguiente:

Los resultados de las medidas de DRX mostraron una secuencia de modificaciones químicas y estructurales en las muestras de arcilla sometidas a tratamiento térmico. Los componentes de las muestras fueron determinados, identificándose montmorillonita-Ca, vermiculita, muscovita, caolinita, chlorita, illita, cuarzo y albita.

El refinamiento estructural reportó la presencia de un mayor porcentaje de arcilla no-expansiva (muscovita, illita, caolinita), en comparación con la expansiva (montmorillonita-Ca, vermiculita). A 250°C, la montmorillonita-Ca presenta una disminución drástica en su distancia interlaminar, de 1.5 nm a 1.0 nm, debido a la remoción del agua superficial y de los poros, así como de la contenida en la región interlaminar. En la vermiculita, esta disminución es mucho menor (~0.04 nm), en tanto que la caolinita no presenta disminución significativa en el valor de este parámetro.

Como conclusión general podemos señalar que, por los resultados obtenidos, la difracción de rayos-X y el método de Rietveld constituyen herramientas sumamente útiles para el entendimiento de los cambios estructurales producidos por la temperatura en sistemas desordenados como las arcillas, proporcionando resultados cualitativos y cuantitativos decisivos para alcanzar los objetivos propuestos.

ANEXO

## PROCESO CERÁMICO (CHULUCANAS)

Chulucanas, capital de la provincia de Morropón es cuna de las culturas Vicús y Ñañañique, con un rico pasado histórico y cultural que se traduce en la fina y artística creación de los Ceramistas de esta ciudad y del pueblo de la Encantada, los cuales son herederos de la técnica Vicús Ahumado (3,000 años de antigüedad). El proceso cerámico que se emplea se describe a continuación [26].

### Técnica de paleteado

Proviene de la cultura Tallan, es un método de moldear vasijas tan sólo utilizando una paleta de madera y una piedra redondeada. Se golpea la parte externa de la vasija rítmicamente con la paleta, mientras por el interior con la piedra, a manera de yunque, se va adelgazando y dando forma a la vasija (Figura 40).



**Figura 40. Maestro alfarero Gerásimo Sosa aplicando la técnica del paleteado.**

## El bruñido con piedra de río

Una vez hecha la forma de la vasija, se pinta con arcilla y pigmentos. Luego viene una de las etapas más importantes del proceso: el bruñido o pulido, que consiste en frotar toda la superficie visible con piedras del río, de diversas formas y tamaños, a fin de lograr que esta superficie quede completamente satinada y homogénea (Figura 41). Esta operación se realiza 3 veces enteramente a mano y requiere de mucha destreza, a fin de no ocasionar rajaduras o daños a la pieza, daños que a veces no se perciben sino después de hecha la quema.



**Figura 41. Maestro alfarero Gerásimo Sosa aplicando la Técnica del Bruñido.**

## La Decoración

La siguiente etapa es la decoración o barbotinado: se emplea aquí arcilla líquida para cubrir aquellas áreas que se desean mantener intactas y se deja descubierto aquellas que se desean oscurecer. A esta técnica se le conoce como “reserva” o negativo y se parece mucho a la técnica del batik, en la que se emplea la cera con el mismo propósito. La pieza así decorada entra al horno de ahumado, en donde se han acondicionado hojas de mango como combustible (Figura 42).



**Figura 42. Maestro alfarero Gerásimo Sosa realizando la decoración.**



## Quema en los hornos artesanales

Una vez seca, la pieza va al horno de leña y se quema a una temperatura entre 700 y 900°C aprox. Estos hornos son contruidos por los propios artesanos y alfareros en forma artesanal, y utilizan la leña (pedazo de tronco del Algarrobo, árbol piurano muy frondoso y leñoso) para hornear (Figura 43). Durante esta quema de reducción, la hoja de mango empleada como combustible producirá no solo el humo que oscurecerá la cerámica, sino también una resina que al adherirse a la cerámica le dará brillo característico del estilo de Chulucanas. Esta quema de reducción se hace 2 hasta 3 veces según el tono oscuro que se desea obtener.



**Figura 43. Horno del taller del Maestro Gerásimo Sosa.**



## El acabado

La siguiente etapa consiste en retirar las piezas del horno ahumado (Figura 44), limpiarlas, sacándoles la barbotina, y darles el acabado final con ceras y betunes, frotándolas hasta dejarlas con un satinado impecable. Cuando se trata de piezas utilitarias, como vasijas y floreros, se les aplica además una solución impermeable que permite retener agua.



**Figura 44. Maestro alfarero retirando muestras del horno artesanal.**

## Producto Final

En Chulucanas y la Encantada se fabrican jarras, floreros, esculturas, objetos decorativos para el hogar, ceniceros, pisapapeles, diseños, decoraciones de la cultura Vicús, además de otros diseños y decoraciones modernas que se ofertan al mercado nacional e internacional. En la Encantada predomina la escultura en forma y diseño de las “Huacas”, del paisaje, costumbres, recursos naturales y leyendas de la zona (Figura 45).



**Figura 45. Maestro Gerásimo Sosa mostrando el producto final.**

## REFERENCIAS

- [1] Vázquez Malagón E. Del Carmen Materiales cerámicos propiedades, aplicaciones y elaboraciones. UNAM. México.  
<https://books.google.com.pe/books?id=ar6mrnywesuc&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>. Accesado en febrero de 2013.
- [2] Hausler W. Firing of clays Studied by X-ray Diffraction.  
<http://link.springer.com/article/10.1023/B:HYPE.0000032075.92893.57#page-1> Accesado en Agosto 2013.
- [3] Cornelius S. Hurbult; Cornelis Klein. Manual de mineralogía: basado en la obra de J. D. DANA, vol. 2, 4ª Edición. Reverte, 1997.
- [4] Murray, H. Applied Clay Mineralogy. 1<sup>ERA</sup>. Ed. Elsevier. Amsterdam, 2007.
- [5] Pico Marín Carlos, López García María Luisa, Vaiga María L. Cristaloquímica de materiales. Editorial Síntesis, 2007.
- [6] Grim, R. Clay Mineralogy. McGraw Hill, 1953.
- [7] Braja M. Das. Soil Mechanics manual. 5ta Edición, 1997.
- [8] Juarez Badillo Rico Rodríguez. Mecánica de suelos Tomo 1, Editorial Limusa, 2010.
- [9] Cortes H. Héctor Fabio. Fundamentos de Cristalografía, Colombia 2006,  
<https://www.google.com.pe/search?tbm=bks&hl=es&q=Fundamentos+de+Cristalograf%C3%ADa%2C+H%C3%A9ctor+Fabio+Cortes+H>. Accesado en Abril de 2013
- [10] Brindley George William, Brocom George. Cristal structure of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, 1980
- [11] Bonetto, R.D., Zalba, P.E., Conconi, M.S. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. Revista Geológica de Chile v. 30, n. 1, pp. 103-115, 2003.
- [12] Young, R.A. The Rietveld Method. International Union Crystallography, Oxford University Press. New York, USA, 1993.

- [13] Diffracplus. TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. Versión 3.0. Technical Reference, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [14] Topas User's. Manual, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [15] Zeballos V. Elvira L., Melero Patricia. C., Trujillo Alejandro. L., Mejía M. Ceroni M. Estudio Estructural de Arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld. Revista Matéria. V.19 N°02. pp. 159-170, 2014.
- [16] Zeballos V. Elvira L., Melero Patricia. C., Trujillo Alejandro. L., Mejía M. Ceroni M. Tello E. Evaluación de la estabilidad térmica de arcillas de Chulucanas por Difracción de Rayos-X y Método de Rietveld Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2012, Vol. 10, N°2, pp 1899-1914
- [17] Zeballos Velásquez E. L., Miñano M. V., Melero P. C., Tello E., Trujillo A. L., Mejía M. E. Caracterización de arcillas de Nazca por difracción de rayos X y refinamiento estructural por el Método de Rietveld semiconductor films, Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2013, Vol. 11, N°1, pp 2001-2018
- [18] Zeballos Velásquez Elvira L., Trujillo Alejandro L., Mejía Mirian E., Ceroni Mario, Melero Patricia C., Tello Edgar, Estudio de las reacciones térmicas de arcillas de Chulucanas por Espectroscopia Mössbauer , Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2012, Vol. 10, N°2, pp 1945-1958.
- [19] Trujillo Alejandro L., Zeballos Velásquez Elvira L., Miñano Mery V., Mejía Mirian E., Melero Patricia C., Tello E. Análisis del efecto térmico en arcillas de Nazca por Espectroscopia Mössbauer, Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2013, Vol. 11, N°1, 2041-2056
- [20] Bravo, J.; Cerón, M.; Fabián, J.; Mejía, M.; Huaypar, Y.; Trujillo, A. Manual de procedimientos de ensayos de Laboratorio, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú. 2003.
- [21] Bish D. L. Studies of Clay san Clays minerals using X-Ray Powder Diffraction and Rietveld Method, Clay Minerals Society. Short Course on Computer Applications in Clay Minerology, 1993.

- [22] M.L. Jackson Methods of Soil Analysis, (particle size and sediment at the bottom of the centrifuge tube Physical and mineralogical methods), pp. 1986 – 1188, Parte 1, 1969.
- [23] ASTM 152H. Soil Hydrometer, Braja M. Das, Soil Mechanics manual. 5ta Edición, 1997.
- [24] Moore, D.M. X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, New York, USA, 1997.
- [25] ODRIOZOLA, G., AGUILAR, J.F. "Stability of Ca-montmorillonite hydrates: A computer simulation study", J. Chem. Phys., v.123, n.17, 2005.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2087447>. Accesado en Marzo de 2011.
- [26] Gerasimo2000's photostream. <http://www.flickr.com/photos/gerasimo2000/page11/>.  
Accesado en Julio de 2012.

## LISTA DE FIGURAS

	<b><u>Página</u></b>
1. Estructura Silícica y Alumínica	7
2. Esquema de la Estructura de la lámina Silícica	8
3. Esquema de la Estructura de la lámina Alumínica	8
4. Unidad Estructural de arcillas tipo T: O: T	8
5. Estructura de la Caolinita (arcilla no expansiva)	10
6. Estructura de la montmorillonita (arcilla expansiva)	11
7. Estructura de la illita (arcilla expansiva)	12
8. Triángulo textural	14
9. Hinchamiento de las arcillas	15
10. Trayectoria de la humedad-volumen de un suelo amasado	17
11. Microdurómetro para medida de dureza	19
12. Indentador de diamante en forma de pirámide	20
13. Reflexión por planos (hkl). Ley de Bragg	22
14. Ubicación de la región de Chulucanas	34
15. Pulverización de la muestra con mortero	35
16. Tamiz con malla 160 $\mu\text{m}$ y fuente de colecta	36
17. Secuencia del tratamiento térmico de las muestras	41
18. Difractograma de las muestras sin tratamiento térmico (stt) y las tratadas hasta 400°C.	43
19. Fases identificadas en las muestras P-stt	44
20. Desplazamiento del pico (001) de la montmorillonita-Ca, de la posición $\sim 6^\circ$ a $\sim 9^\circ$ (2 $\theta$ ), con el aumento de la temperatura.	45

21. Modelamiento de la reflectividad de la muestra P-STT mostrando detalles del refinamiento.	46
22. Modelamiento de la reflectividad de la muestra STT y las tratadas hasta 400°C.	47
23. Efecto del aumento de temperatura sobre la distancia interlaminar de la arcilla expansiva (montmorillonita-Ca) y no expansiva (muscovita y caolinita).	49
24. Difractogramas de muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento de 100°C a 400°C.	52
25. Difractograma de la muestra sin tratamiento térmico, con identificación de fases.	53
26. Decaimiento de la intensidad del pico (001) de la montmorillonita-Ca con el aumento de la temperatura.	54
27. Refinamiento estructural por el método Rietveld de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas hasta 400°C.	56
28. Efecto del aumento de la temperatura sobre la distancia de la montmorillonita-Ca (arcilla altamente expansiva), Vermiculita (moderadamente expansiva) y caolinita (no expansiva).	58
29. Cuchara de Casagrande, también llamada copa Casagrande.	60
30. Desplazamiento de una muestra en el límite líquido.	61
31. Preparación de la muestra para la determinación del límite plástico.	63
32. Muestra en polvo tamizada.	64
33. Muestra homogenizada con agua.	65
34. Recubrimiento de la cavidad del molde.	65
35. Colocación de la muestra homogénea en el molde.	66
36. Muestra en reposo a temperatura ambiente	66
37. Llenado del recipiente con mercurio	67
38. Enrasado del recipiente con mercurio.	67

39. Determinación del límite de retracción.	68
40. Maestro alfarero Gerásimo Sosa aplicando la técnica del paleteado.	74
41. Maestro alfarero Gerásimo Sosa aplicando la técnica del Bruñido.	75
42. Maestro alfarero Gerásimo Sosa aplicando realizando la decoración.	76
43. Horno del taller del Maestro alfarero Gerásimo Sosa.	77
44. Maestro alfarero retirando muestras del horno artesanal.	78
45. Maestro alfarero Gerásimo Sosa mostrando producto final.	79



## LISTA DE TABLAS

	<b><u>Página</u></b>
1. Tiempos de sedimentación por gravedad de las partículas de agua a 20°C.	38
2. Tiempos específicos para sedimentación de partículas por centrífuga.	38
3. Índices R de refinamiento.	48
4. Valores de $d_{001}$ (en nm) de la montmorillonita-Ca, la Caolinita y la muscovita en muestras tratadas hasta 400°C, determinados por refinamiento.	49
5. Porcentaje en peso de las fases y su variación con el aumento de la temperatura, determinados por refinamiento.	51
6. Índices R de refinamiento.	57
7. Valores de $d_{001}$ (en nm) de la montmorillonita-Ca, vermiculita y caolinita.	58
8. Porcentaje en peso de las fases y su variación con el aumento de la temperatura.	59
9. Resultados para la determinación del límite líquido.	62
10. Resultados para la determinación del límite plástico.	64
11. Resultados para la determinación del límite de retracción.	69
12. Límites de Consistencia ASTM D4318.g	69
13. Valores promedio de dureza de las muestras antes y después del tratamiento térmico de 200, 300 y 800°C.	70